



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Metodika aplikace esenciálních olejů a jejich složek k dosažení fungistatického účinku v depozitářích papírových artefaktů ohrožených mikrobiálním napadením vlivem vysoké relativní vlhkosti**

Milichovský, Miloslav,; Neuvirt, Jiří,; Večeřa, Zdeněk  
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-253551>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Licence Creative Commons Uveďte autora-Neužívejte dílo komerčně-Nezasahujte do díla 3.0 Česko

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 24.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Metodika aplikace esenciálních olejů a jejich složek

k dosažení fungistatického účinku v depozitářích  
papírových artefaktů ohrožených mikrobiálním  
napadením vlivem vysoké relativní vlhkosti

---

Metodika vznikla na základě poznatků a získaného vědění spočívajícího v porozumění chování pórovitých lignocelulózových hmot v prostředí par vody a par uvolňovaných z esenciálních olejů případně jejich analogů při řešení projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR „Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů“.

**Příjemcem projektu je** *Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Brno*

Spolupříjemci jsou:

*Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická, Pardubice*  
*Národní knihovna České republiky, Praha*

Autoři metodiky: Milichovský M., *Univerzita Pardubice*

Neuvirt J., *Národní knihovna České republiky*

Večeřa Z., *Ústav analytické chemie AV ČR*

Metodika se týká ochrany artefaktů na papíře s použitím esenciálních olejů. Je souhrnem znalostí, zásad a postupů, jak používat tyto látky nebo jejich uměle připravené analogy.

## Obsah

I) Cíl metodiky .....	3
II) Vlastní popis metodiky.....	3
Úvod .....	3
Základní teoretické informace.....	3
Fungicidní vlastnosti EO a jejich složek .....	7
Reakce par levandulového oleje, limonenu, eukalyptolu a ocimenu s lignocelulózovými materiály a usněmi. ....	9
Zásady aplikace esenciálních olejů a jejich analogů .....	9
Vliv EO na vlastnosti papíru a ostatních knižních materiálů .....	14
Hygienicko-epidemiologické problémy při aplikaci levandulového oleje limonenu, eukalyptolu a ocimenu. ....	17
Praktické experimenty s účinnými složkami esenciálních olejů. ....	17
Studie fungistatického efektu .....	18
Postup při aplikaci esenciálních olejů a jejich složek .....	24
Dávkování a ekonomika aplikace esenciálních olejů a jejich složek. ....	26
III) Srovnání „novosti postupů“ oproti původní metodice, případně jejich zdůvodnění, pokud se bude jednat o novou, neznámou metodiku, a jejich srovnání s postupy v zahraničí .....	29
IV) Popis uplatnění Certifikované metodiky, informace, pro koho je určena, subjekty s kterými bude uzavřena smlouva o využití výsledku a jakým způsobem bude uplatněna .	29
V) Seznam použité související literatury .....	29
VI) Seznam publikací, které předcházely metodice a byly publikovány (pokud existují), případně výstupy z originální práce .....	31
Impaktované vědecké časopisy .....	31
Odborné časopisy .....	32
Sborníky vědeckých prací .....	32
Patenty, užitné vzory a metodiky .....	33
Závěrečné zprávy .....	33

## I) Cíl metodiky

Cílem metodiky je na základě námi získaných vědomostí, tj. empirických poznatků i teoretických znalostí o jevech souvisejících s interakcemi papírová hmota – páry esenciálních olejů, shrnout zásady a vypracovat postupy, jak tyto látky nebo jejich uměle připravené analogy používat, aby jejich aplikace pro zabránění mikrobiologického rozkladu papírových artefaktů byla maximálně efektivní s minimálními negativními dopady na papírové artefakty.

## II) Vlastní popis metodiky

### Úvod

K eliminaci negativního působení parazitických mikroorganismů v průběhu svého evolučního vývoje se rostliny postupně vybavily mechanismy, kterými se tomuto ohrožení brání. Produkují a vylučují sloučeniny, které odpuzují, zpomalují, až likvidují toto působení. Směsi těchto látek se označují jako esenciální oleje (EO). EO zpomalují, až likvidují mikrobiologické procesy, které jsou přirozenou součástí přirozených přírodních cyklů spojených s rozkladem a likvidací mrtvé nativní rostlinné a živočišné hmoty<sup>1-27</sup>.

Esenciální olej je hydrofobní kapalina obsahující těkavé aromatické složky z rostlin. Jsou to uhlovodíky většinou málo rozpustné ve vodě, obsahující terpenoidy, alkoholy, aldehydy, ketony, estery, jsou těkavější než lipidy a je možné je získat různými separačními technikami např. vodní destilací, superkritickou extrakcí pomocí CO<sub>2</sub> atd.<sup>28-29</sup>

Papír a další lignocelulózové hmoty podléhají stejně jako všechny organické nativní materiály za určitých podmínek řadě degradačních procesů, které jsou důležitou součástí přirozených přírodních cyklů. Faktory vedoucí k destrukci papíru, resp. celulóze makromolekuly, lze rozdělit na vnitřní a vnější. Mezi významné vnitřní faktory, které si papír nese již z výroby, patří například druh, kvalita a chemické složení papíroviny, použitá plniva, klíždla a barviva, a třeba i nečistoty vnesené do papíru z recirkulujících provozních vod a technologií. Mezi vnější degradační faktory patří především teplota, relativní vlhkost a čistota prostředí, účinek ozónu, oxidů dusíku, světelná energie, biologičtí škůdci (plísňe, bakterie, hmyz).

### Základní teoretické informace

Mechanismy degradace až destrukce papíru se dělí na chemické a fyzikální. Základními chemickými mechanismy degradace papíru jsou hydrolýza, oxidace, popřípadě sítování a dále mikrobiologická degradace a mechanicko-chemická degradace. Zvláště fatální je oxidační hydrolýza vyvolaná atmosférou obsahující vysokou koncentraci oxidů dusíku.<sup>30</sup> Není pochyb o tom, že voda a další kapalné substance obsažené v papíru mění jeho mechanické vlastnosti - plastifikují jej. Přítomnost vody navíc vyvolává hydrolýzní reakce, které obecně degradují i kostrovou celulózovou hmotu všech lignocelulózových materiálů. EO by se z tohoto hlediska měly chovat jako inertní složky, poněvadž jsou vůbec nebo špatně mísitelné s vodou. To však platí jen za předpokladu, že nejsou hydrofilizovány či jinak destabilizovány okolní atmosférou. Existují indicie<sup>6</sup>, že EO mohou snižovat pevnost a zvyšovat křehkost papírů, ale zatím nebylo prokázáno, že mohou významně poškozovat papír a podobné lignocelulózové hmoty a to ani při jejich stárnutí kromě změny barevnosti v případě některých EO, např. myrtový olej.<sup>31-32</sup> Nebyl pozorován ani významný vliv EO na kolagenové hmoty (např. kožené vazby knih). V tomto smyslu zasluhují stálou pozornost zejména acetátové terpenické

estery, které stárnutím hydrolyzují a mohou tak vyvolat nebezpečnou kyselou hydrolyzu celulóзовých hmot. Na druhé straně plastifikace umělých hmot vlivem EO jako PVC, polystyren, celulóзовé estery, PET a polyakryláty je tak výrazná, že tyto měknou, mění svůj vzhled (zakalují se) a mění tokové vlastnosti (stávají se „tažnějšími“).<sup>6</sup>

V mikrobiálním prostředí enzymy, které jsou produkovány mikroorganismy zejména houbami, způsobují degradaci celulóзовé kostrové hmoty její hydrolyzou. Tyto procesy jsou spouštěny a urychlovány za vhodných klimatických podmínek, tj. rozvíjejí se s růstem vlhkosti a optimální teploty klimatu. Mikrobiální procesy obvykle neprobíhají v abiotickém prostředí a prostředí o relativní vlhkosti ovzduší pod 50% a bez přístupu plynného kyslíku. Spontánně startují po překročení relativní vlhkosti ovzduší 90 % a zejména v přítomnosti proteinové hmoty. Kyselé hydrolyzní procesy probíhají za všech okolností, jsou však urychlovány s růstem vlhkosti ovzduší a teploty, avšak zpomaleny až zablokovány v prostředí zcela čisté neutrální kapalné vody.

Není pochyb o tom, že úroveň a rozvoj biochemického napadení lignocelulóзовých materiálů plísněmi je spojeno s obsahem vody v její kapalné podobě, ale pouze tehdy, pokud jednotlivé ostrůvky obsahující zkondenzovanou vodu se vzájemně dotýkají. Izolované ostrůvky s vodou pro rozvoj mikrobiologického napadení lignocelulóзовých materiálů nemají prakticky význam. Proto jakékoliv snížení absorpce vodní páry v lignocelulóзовé hmotě významně přispívá ke zvýšení její mikrobiologické odolnosti. Bylo již zjištěno a popsáno<sup>33</sup>, že aplikace par esenciálních olejů významně přispívá ke snížení navlhací schopnosti lignocelulóзовých materiálů. To spolu s prokázanými biocidními vlastnostmi se pak projeví na jejich významných ochranných účincích na lignocelulóзовé materiály. Z experimentů je zřejmé, že k rozvinutí mikrobiálního bujení dojde teprve tehdy, dojde-li k prolnutí těchto jednotlivých ostrůvků s kondenzovanou vodou v celé mikropórovité hmotě. K tomu dochází až po překročení relativní vlhkosti ovzduší cca 75 %. Navíc, na rozdíl od nepolárních hydrofobních molekul EO, afinita resp. adheze vody je závislá na hydrofilitě stěn pórů - s růstem hydrofility stěn pórů adhezní napětí k vodě stoupá.

Rozhodujícím faktorem v uplatnění biocidních a dalších ochranných vlivů esenciálních olejů na archivní lignocelulóзовé artefakty je proto jejich absorpce, rozložení a uchování v nich. Absorpce par EO probíhá jejich kondenzací v pórovitém nestrukturalizovaném loži papírů, lepenek a podobných materiálů na lignocelulóзовé bázi. Tyto sorpční procesy nejsou zcela vratné, neboť probíhají vždy v konkurenčním prostředí přinejmenším vodních par a struktura pórovitého systému papíru a podobných nestrukturalizovaných náhodných pórovitých materiálů je komplikovaná.

O chování pórovitých materiálů nalézajících se v ovzduší obsahující páry vody, EO, jejich analogů a případně dalších složek rozhodují tyto tři zdánlivě nezávislé fenomény:

- **difuse** resp. pronikání par v pórovitém prostředí určená rozdílem jejich koncentrací (tj. tenzí par) v okolí pohybujícího se rozhraní resp. koncentračním gradientem;
- **kondenzace** resp. absorpce par ve vhodných pórech určená mezipovrchovou afinitou pórů k těmto parám;
- **struktura, vlastnosti a chování pórů** pórovitého materiálu v průběhu difuze a kondenzace resp. celého sorpčního procesu.

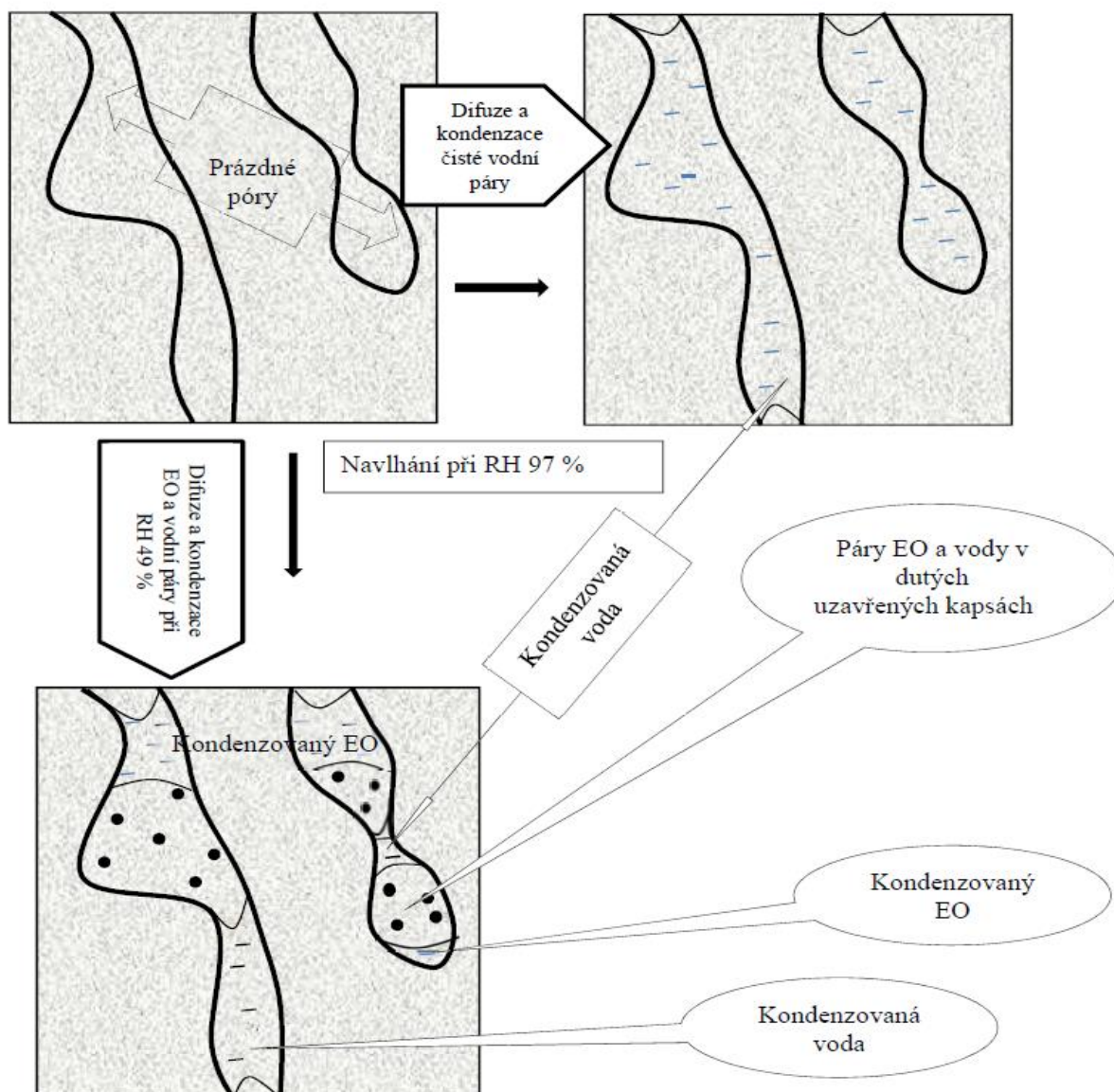
Tyto fenomény se pak vzájemně ovlivňují. Bylo zjištěno, že pokud páry pronikající pórovitým prostředím v něm kondenzují, tak **s růstem této kondenzace se jejich difuze tímto prostředím bude výrazně snižovat a naopak**. To znamená, že o chování a vlastnostech pórovitých materiálů v průběhu a po skončení sorpčních procesů bude rozhodovat:

- **množství pórů** (tj. pórovitost přístupná, nepřístupná nebo zaplněná již zkondenzovanou vodou a další kapalinou);
- **struktura pórů** (velikost a tvar);
- **vlastnosti pórů** (zejména molekulárně-povrchové vlastnosti ale i plasticita a elasticita stěn pórů jsou důležité);
- **chování pórů** (např. bobtnání celulóзовých materiálů v přítomnosti vody).

Póry přitom mají nejen různou velikost a tvar, ale v zásadě je lze rozdělit na:

- dvoustraně otevřené děrovité póry prostupného charakteru, typické např. pro všechny filtrační materiály;
- jednostraně otevřené děrovité póry neprostupného charakteru např. mikrováčky, mikroškvíry apod.;
- uzavřené děrovité póry např. mikro dutiny apod.

Průběh a mechanismus sorpčních procesů pak je určen nejen jejich thermodynamikou, ale i kinetikou. Kinetika určená difuzí molekul par v pórovitém lignocelulóзовém prostředí pak hraje rozhodující roli v konkurenčním prostředí těchto par. Reversibilita či ireversibilita např. navlhání papírových artefaktů v prostředí par EO pak není jen závislá na vlhkosti ovzduší, ale i na výchozí vlhkosti papíru, způsobu, množství a pořadí dávkování par EO apod. Snaha o vystižení komplikovanosti takovýchto procesů je schematicky znázorněna na obr.1. Na rozdíl od pouhé kondenzace vodních par, např. při  $RH = 97\%$ , je výsledkem konkurenční absorpce (kondenzace) par vody a dalších látek (např. EO) za této RH v pórovitém prostředí nestrukturalizovaného pórovitého materiálu vznik vrstevnaté struktury zaplněných pórů vodou a EO. Následné uvolňování těchto jednotlivých látek z takto složeného pórovitého



Obr. 1. Znárodnění porovnání absorpce (kondenzace) vodní páry v pórovitým materiálu v čistém a znečištěném ovzduší tvořeném konkurenčním prostředím vodní a EO páry.

prostředí bude proto komplikované a záviset na řadě dalších okolností jako je pořadí a doba režimu změn RH prostředí, vlivu koncentrace, pořadí a doba režimu uplatnění par EO apod.

Při nulovém tlakovém gradientu však kromě koncentračního gradientu má vliv na pohyb molekul uvnitř pórů působení adhezivních sil stěn pórů. Ty pak pronikající molekuly mohou zpomalovat či zrychlovat. Plyná směs tvořená kvalitativně různými molekulami tak bude separovaná pórovitým ložem dle rozdílné afinity pronikajících molekul k jeho stěnám. Interakce mezi cizími molekulami představované vodou a dalšími látkami vyvolávají vzájemný konkurenční boj o jejich umístování v pórech. Růst afinity stěn pórů k molekulám dané látky vyvolávají jejich zachycování a zakoncentrování v prostorách pórů, způsobí jejich kondenzaci a současně zpomalí jejich pronikání pórovitou hmotou a obráceně.

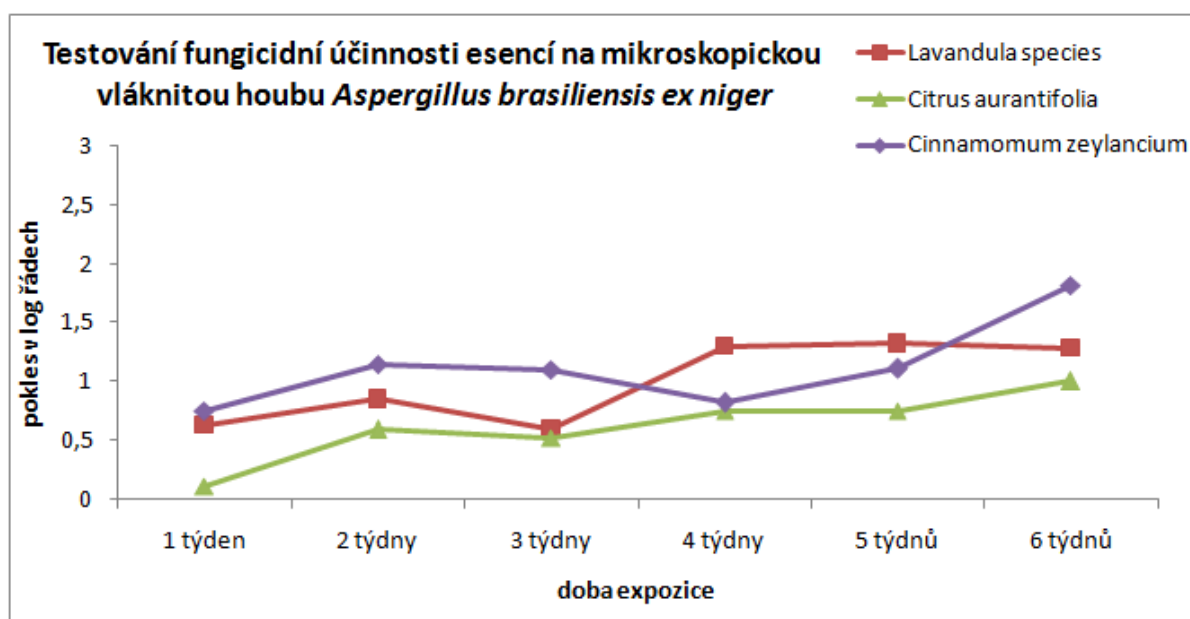
V praxi, v podmínkách přechovávání papírových materiálů v depozitáři se můžeme setkat se značně variabilními režimy prostředí, v nichž se tyto nachází a v nichž se případně aplikují páry esenciálních olejů event. jejich vybraných složek. Je proto důležité znát chování



a reakce lignocelulózových materiálů na změny prostředí spojené, s přidavkem ochranné atmosféry par EO. Existuje velké množství variant scénářů režimů, ke kterým v reálné praxi může dojít. Nicméně nejpravděpodobnější scénář je ten, že v depozitáři je udržována určitá minimální koncentrace par EO, která je schopná potlačit klíčení spor na uloženém materiálu poté, co relativní vlhkost prostředí vzroste nad 75%, nebo dojde k havárii a namočení uložených materiálů.

## Fungicidní vlastnosti EO a jejich složek

Na základě primárních screeningových testů s plynnou fází 17 esenciálních olejů a 11 mikroorganismy (Státní zdravotní ústav v Praze, laboratoře Centra epidemiologie a mikrobiologie, Národní referenční laboratoř pro dezinfekci a sterilizaci), které se často se nacházejí v prostorách s uskladněnými lignocelulózových materiály a z výsledků následných testů s odolnými vláknitými houbami (*Aspergillus brasiliensis ex niger*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Cladosporium cladosporioides*), byly vytypovány esenciálními oleje s nejvyššími fungistatickými účinky par a to *Lavandula species*, *Citrus aurantifolia* a *Cinnamomum zeylancium* (Obr. 2) a složky *Lavandula species* (Obr. 3-5). Další experimenty, které probíhaly na Mikrobiologickém ústavu AV ČR v.v.i. v Praze ukázaly, že nejvyšší fungistatické účinky měly EO obsahující  $\alpha$ -pinen, camphen,  $\beta$ -pinen, myrcen, limonen, eukalyptol,  $\beta$ -trans-ocimen,  $\beta$ -cis-ocimen, linalool, camphor a linalyl acetát.

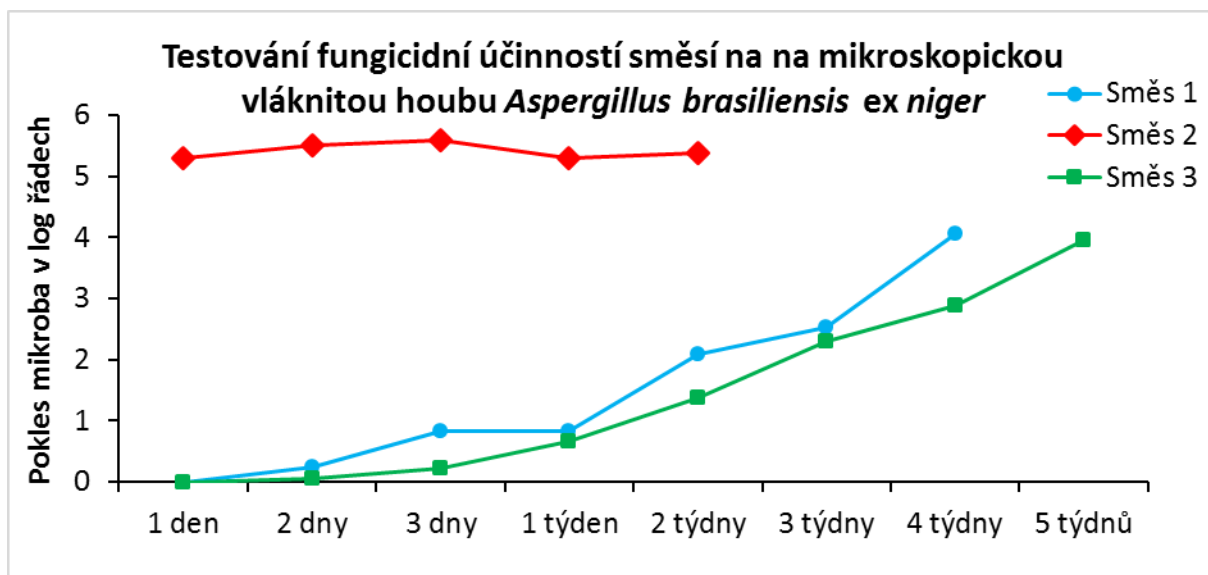


Obr.2. Výsledky testování fungicidní účinnosti EO na mikroskopickou vláknitou houbu *Aspergillus brasiliensis ex niger*.

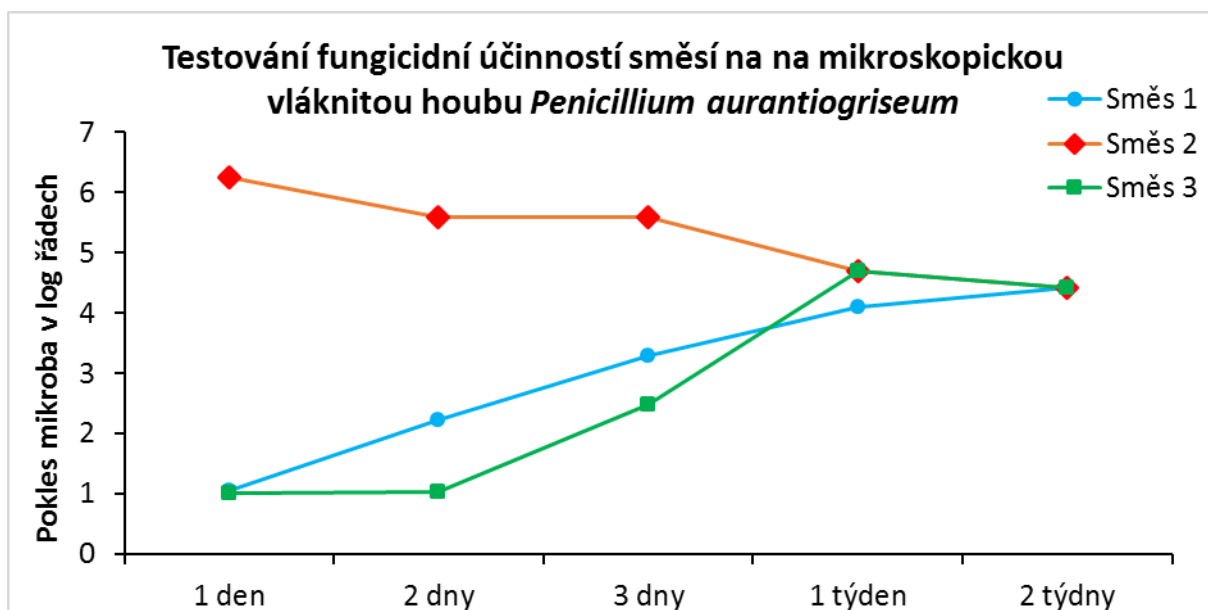
Následné testy s plynnou fází složek těchto EO (směs 1:  $\alpha$ -pinen, camphen,  $\beta$ -pinen, myrcen; směs 2: limonen, eukalyptol,  $\beta$ -trans-ocimen,  $\beta$ -cis-ocimen; směs 3: linalool, camphor, linalyl acetát) probíhaly na dvou pracovištích (Státním zdravotním ústavu Praha a Mikrobiologickém ústavu AV ČR). Nezávisle na sobě potvrdily významné fungistatické účinky par směsi 2. Nasycené páry směsi 2 (limonen, eukalyptol,  $\beta$ -trans-ocimen,  $\beta$ -cis-ocimen) vykazovaly vysokou fungicidní účinnost na testované vláknité houby (*Aspergillus brasiliensis ex niger*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Cladosporium cladosporioides*) již po prvním dni expozice (Obr. 3-5). Na použití této směsi byla podána přihláška patentu PV-



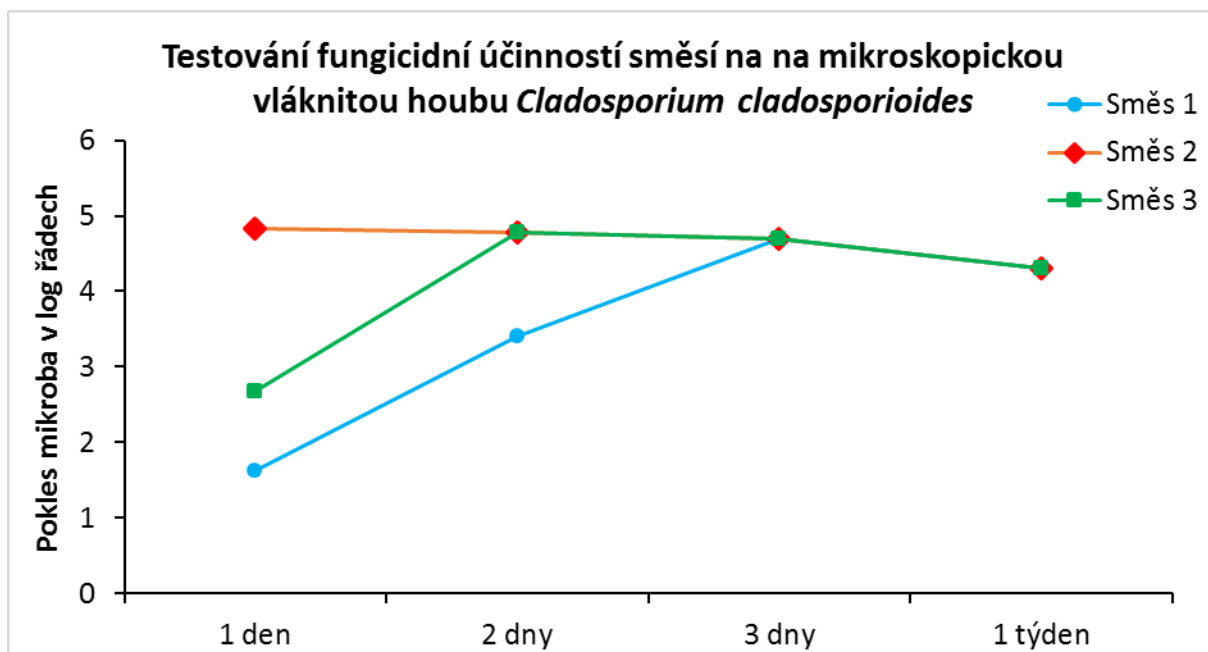
2015-597 (Přípravek pro ošetření celulóзовých a/nebo ligno-celulóзовých materiálů proti napadení plísněmi a pro likvidaci plísní v těchto materiálech, jeho použití a způsob ochrany materiálů).



Obr. 3. Testování fungicidní účinnosti nasycených par 3 směsí na mikroskopickou vláknitou houbu *Aspergillus brasiliensis ex niger*.



Obr. 4. Testování fungicidní účinnosti nasycených par 3 směsí na mikroskopickou vláknitou houbu *Penicillium aurantiogriseum*.



Obr. 5. Testování fungicidní účinnosti nasycených par 3 směsí na mikroskopickou vláknitou houbu *Cladosporium cladosporioides*.

Při studiu fungicidních vlastností esenciálních olejů a jejich složek na různých substrátech bylo zjištěno, že nejvyšší mikrobicidní účinek par EO se projevuje ve fázi klíčení spór na bioaktivní papírové hmotě, tj. při relativní vlhkosti 75% a vyšší. Protože lze předpokládat, že se páry EO budou sorbovat přímo i ve sporách mikroorganismů podobně jako v mikro- a nano-pórech papíru, vzhledem k ireversibilitě této absorpce, jakmile nastanou příhodné podmínky a spory začnou klíčit, tj. při vysokých RH, molekuly EO se začnou uvolňovat a začne se též uplatňovat jejich maximální mikrobicidní vliv. To bylo potvrzeno při experimentu, při kterém papírové artefakty byly podrobeny atmosféře par EO při nízké relativní vlhkosti.

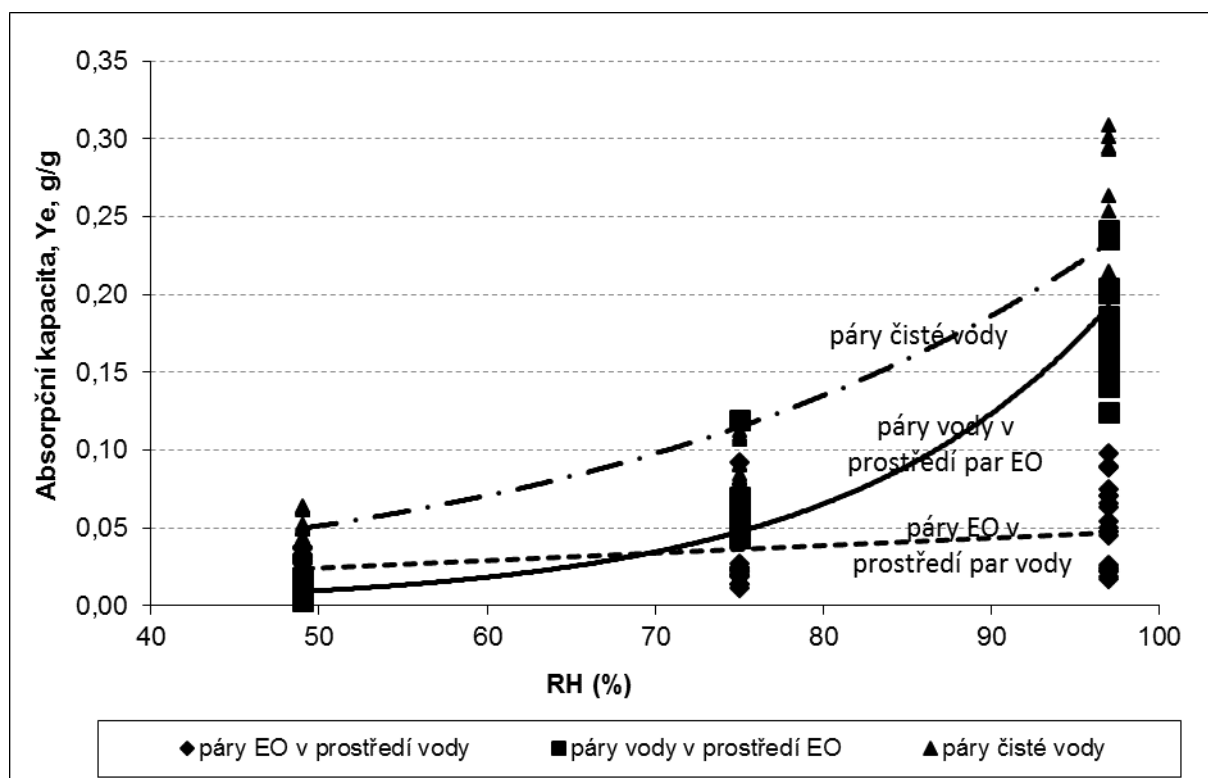
### Reakce par levandulového oleje, limonenu, eukalyptolu a ocimenu s lignocelulózovými materiály a usněmi.

Analýzou na obsah esenciálních olejů v porézních materiálech (lignocelulózové materiály a usně) bylo zjištěno, že obsah esenciálních olejů v porézních materiálech se zvyšuje s dobou expozice. **Ani v jednom případě nebylo zaznamenáno, že by při sorpci i nasycených par levandulového oleje nebo jeho složek (limonen, eukalyptol, ocimen), které mají maximální fungicidní účinnost na testované vláknité houby, došlo k jejich chemické reakci se studovanou maticí za vzniku látek stanovitelných plynovou chromatografií nebo kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí.**

### Zásady aplikace esenciálních olejů a jejich analogů

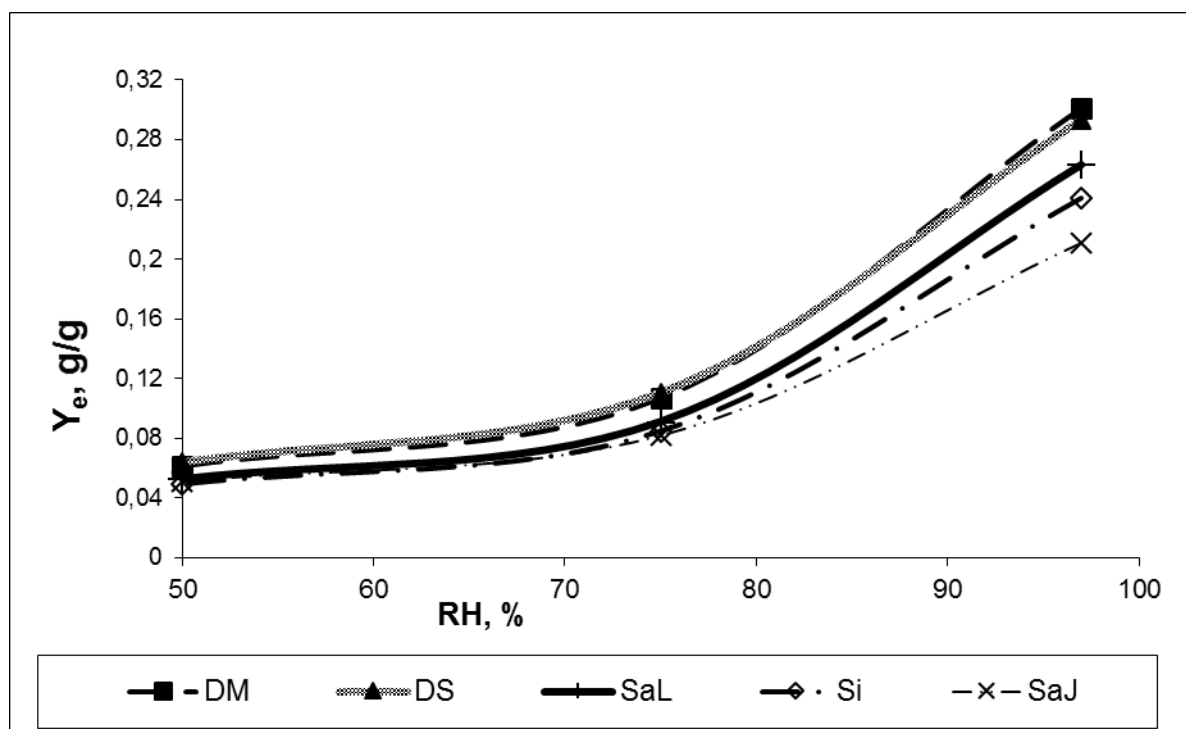
Pro úspěšnou aplikaci esenciálních olejů a jejich analogů je nutno vzít v úvahu následující skutečnosti:

- Obecně platí, že zhoršení adhezivity jakékoliv látky ke stěnám pórů zpomalí vnikání, tj. penetraci, její kapalně formy, ale zrychlí pronikání, tj. permeaci, jejich par tímto pórovitým prostředím. Proto kapalná voda penetruje pomalu, ale vodní pára naopak proniká rychle zaklíženými papíry.
- Vodní pára a páry EO vyplňují v pórovitém prostředí (póry, škvíry, kapsy atd.) od nejmenších do největších velikostí v závislosti na jejich adhezivitě ke stěnám těchto pórů charakterizované adhezním napětím a jejich koncentrací v ovzduší. Proto koncentrace vody v papíru a podobných lignocelulózových materiálech exponenciálně stoupá s relativní vlhkostí atmosféry (viz obr. 1). Adhezivita však nejenže není konstantní pro všechny póry, velikostní skupiny či jejich tvary, ale vytvářejíc jakousi mosaiku velikostí nano-povrchů a jejich tvaru, může se lišit i v površích stěn stejných pórů.
- Na rozdíl od vodní páry je absorbované množství par EO v lignocelulózovém pórovitém hmotě prakticky nezávislé od relativní vlhkosti (RH) ovzduší. Absorbované množství zkondenzovaných par EO se v podstatě s růstem RH nemění, dokonce i mírně vzrůstá. Absorbované páry EO pak zčásti vytěsňují vodu z pórovitých lignocelulózových hmot a snižují tak jejich vlhkost a tím i sklon k přirozenému mikrobiálnímu bujení těchto biomateriálů.
- Navlhání včetně absorpce par EO a mikrobiologická aktivita jsou též závislé na teplotě. Teoreticky platí, že za srovnatelných podmínek (stejná relativní vlhkost, stejné hypermolekulární vlastnosti) snížení teploty způsobí zvýšení vlhkosti papírových hmot (pórovitých hmot obecně) a obráceně, přičemž velikost těchto změn se zvyšuje s růstem relativní vlhkosti prostředí. Naopak mikrobiologická aktivita stoupá významně s růstem teploty. Důsledkem je např. růst hraniční RH s poklesem teploty, což vede ke klíčení spor přítomných plísň.



Obr. 6. Průběh koncentrace zkondenzovaných par vody a par EO v lignocelulóзовých materiálech (lepenkách) v závislosti na relativní vlhkosti ovzduší (RH), v němž se nacházejí a jejich porovnání s čistým vodním prostředím (vrchní křivka). Teplota  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . Platí, že vlhkost, tj. obsah vody v lepenkách,  $\% = 100 * Y_e / (1 + Y_e)$ .

- Adhezivita stěn pórů, mikroškvír, mikrokapas apod. k vodě není stejná, ale závisí na míře jejich hydrofility, která podobně jako jejich velikost je proměnlivá. Platí, že celkově hydrofilita vysoce lignifikovaných materiálů (dřevovina) je nižší než hydrofilita delignifikovaných lignocelulóзовých materiálů (bělené buničiny). To však neznamená, že hygroskopicita, tj. navlhavost těchto materiálů bude vždy nižší. Hygroskopicita materiálu totiž záleží nejen na hydrofilitě stěn pórů, ale též na jejich charakteru, množství a zastoupení. Proto např. hygroskopicita dřevitých papírů je vyšší jak papírů ze sulfitové a sulfátové smrkové i listnáčové buničiny (viz obr.7), přestože jsou hydrofobnější.



Obr. 7. Závislost rovnovážné koncentrace vody obsažené v lepenkách zhotovených z různých druhů vláknin na relativní vlhkosti vzduchu (RH). Teplota  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Platí, že vlhkost, tj. obsah vody v lepenkách,  $\% = 100 * Y_e / (1 + Y_e)$ .

DM - lepenka připravená z 90 % nikdy nesusušené dřevoviny

DS - lepenka připravená z 90 % sušené dřevoviny

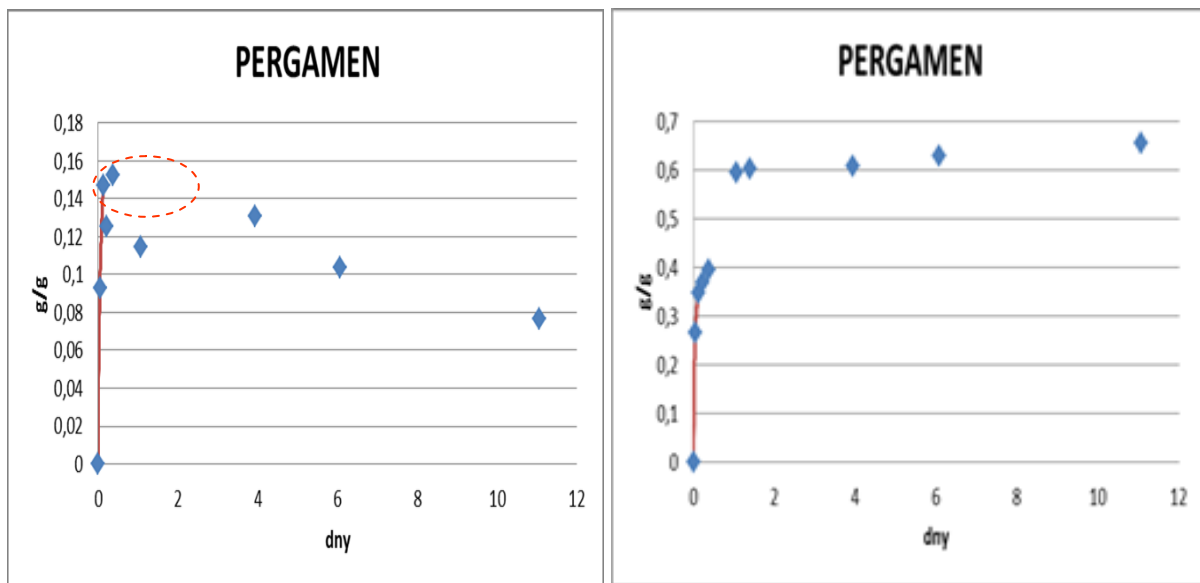
SaJ - lepenka připravená z bělené sulfátové buničiny z jehličnanů

SaL - lepenka připravená z bělené sulfátové buničiny z listnáčů

Si - lepenka připravená z bělené sulfitové buničiny

- Chování kolagenových mikropórovitých hmot je analogické lignocelulóзовým hmotám, ale s jistým rozdílem indikovatelným při sledování kinetiky jejich navlhání. Je zřejmé, že průběh kinetických křivek pórovitých materiálů na bázi usní je lokálně

netypický. Výskyt lokálního maxima při nízkých relativních vlhkostech je způsoben odlišným charakterem těchto pórovitých hmot (viz obr. 8). Jedná se na rozdíl od pórovitých papírových hmot o tzv. strukturalizované pórovité materiály. Struktura a rozložení jejich pórů není víceméně náhodná, ale jde o jistou strukturu vytvořenou živou hmotou k účelům její existence.



• RH=49%

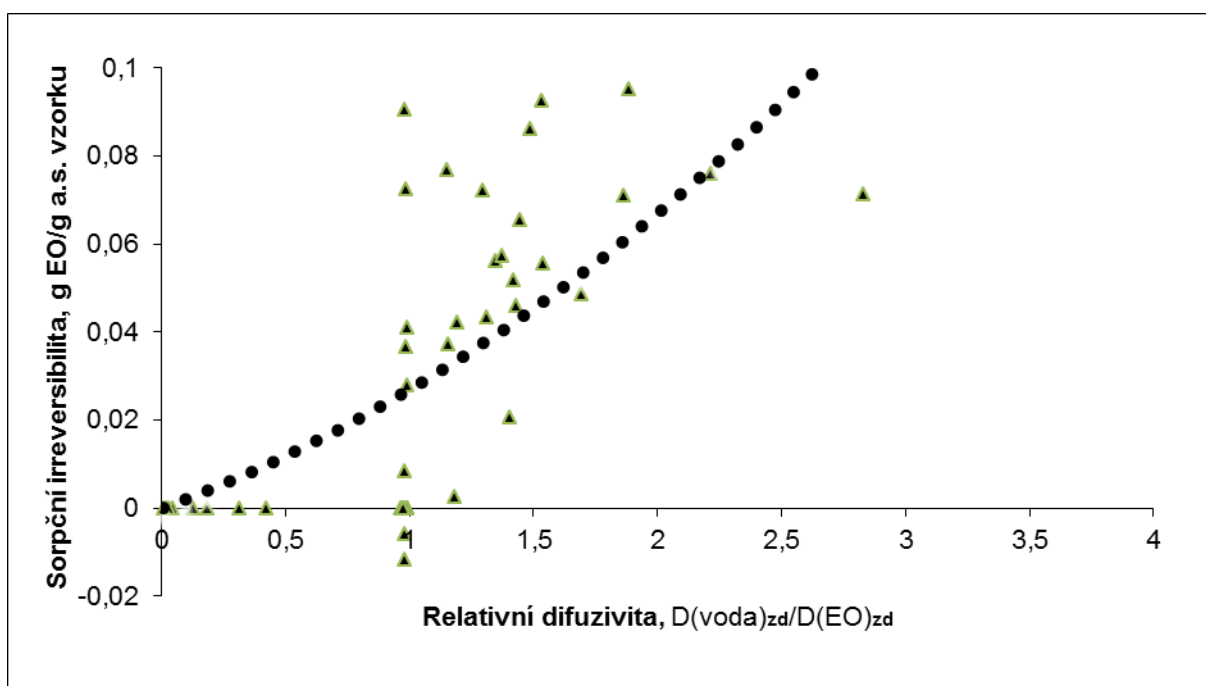
• RH=97%

Obr. 8. Znázornění průběhu kinetických křivek navlhání vydělaných usní při nízké (RH = 49%) a vysoké (RH = 97%) relativní vlhkosti ovzduší. Teplota  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

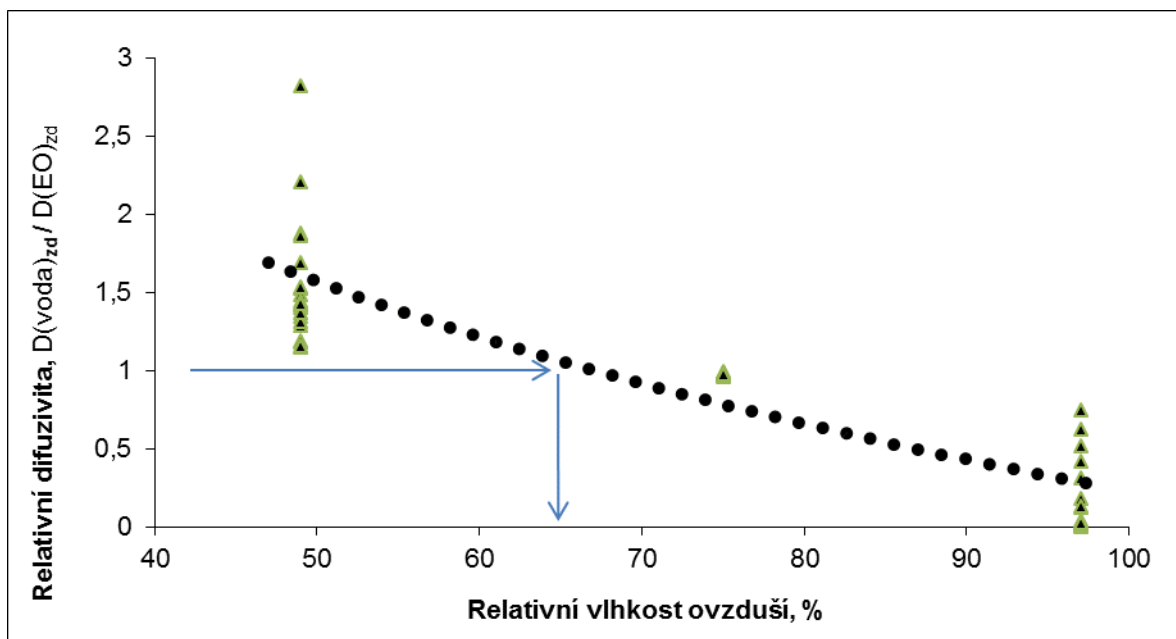
- Transport par pórovitými materiály je určováno koncentračním gradientem. Nelze však vyloučit působení jiných sil zejména vnějších sil vyvolaných tlakovým gradientem. Směs tvořená různě velkými molekulami pak při laminárním proudění plynu bude proudit isokineticky. Tzn., že menší molekuly vody budou mít větší rychlost jak větší (hmotnější) molekuly EO, které tak budou snadněji a tedy i přednostně vtahovány do povrchových pórů pórovitých materiálů. **Takováto separace molekul EO v blízkosti povrchů pórovitých materiálu pak umožní, že stačí celkově i dávkování nižší koncentrace (ukazuje se, že až 10x menší) par EO k dosažení stejného fungicidního efektu.**
- Voda je vytěšňována z papírů a lepenek aplikací par EO reversibilně při relativních vlhkostech ovzduší pod RH = 50 %. Při vyšších RH pak dochází k navyšování celkové absorbované hmoty o zkondenzované páry EO. To znamená, že EO obsazuje navíc další ještě vhodná místa (póry) v pórovité hmotě normálně neobsazené, přičemž k vytěšnění vody prakticky vůbec nedojde. Vliv EO na snížení vlhkosti papíru není tedy takový jako při společném režimu současného navlhání v prostředí par EO, kdy součet relativních hmotností zkondenzované vody a EO dokonce nepřevyší absorpci

čisté vody a zejména pak při vytěšňování EO vodní párou při vysokých RH. **Páry EO jsou vytěšňovány vodní párou reversibilně při výpadku jejich dávkování při RH vyšších jak 65%.**

- Platí pravidlo, že **molekuly látky pomalu pronikající pórovitou hmotou vytlačují z ní ty, které pronikají rychle.** Z pórovité hmoty unikají, tj. závod vyhrávají ty molekuly, které jsou rychlejší. Toto pak souvisí s reversibilitou absorpčně-desorpčních procesů. S růstem relativního pronikání par EO pórovitým prostředím lignocelulózové hmoty vzhledem k vodní páře roste i reversibilita jejich uvolňování vodní párou z tohoto prostředí. Totéž platí i obráceně, tj. s růstem relativního pronikání vodních par vzhledem k parám EO roste i reversibilita vytěšňování vodních par z pórovitého prostředí pomocí par EO. O tom svědčí obráceně též ireversibilita těchto procesů. Tzn., stoupá-li poměr zdánlivých difusních koeficientů vodní páry a esenciálních olejů, tj. relativní difuzivita vodní páry, pak stoupá též ireversibilita absorpce par EO (viz obr.9). Protože však relativní difuzivita vodní páry je závislá na relativní vlhkosti (RH) atmosféry (viz obr. 10), tak ireversibilita uvolňování EO klesá a naopak stoupá pro vodu s růstem RH. Jak vyplývá z obou obrázků, pronikání vodních par v porovnání s parami EO je rychlejší při RH nižších jak cca 65 % a obráceně.



Obr. 9. Vztah mezi relativní difuzivitou vodní páry (poměr zdánlivých difusních koeficientů vodní páry a par EO při dané RH prostředí) a sorpční ireversibilitou par EO. Výsledky jsou sestaveny z hodnot 4 druhů lignocelulózových materiálů (lepenek) a 6-ti druhů (EO z levandule, citronela, limetka, jalovec, myrta, skořice) esenciálních olejů zjištěných při RH = 49, 75 a 97%. Teplota  $22 \pm 1^\circ\text{C}$



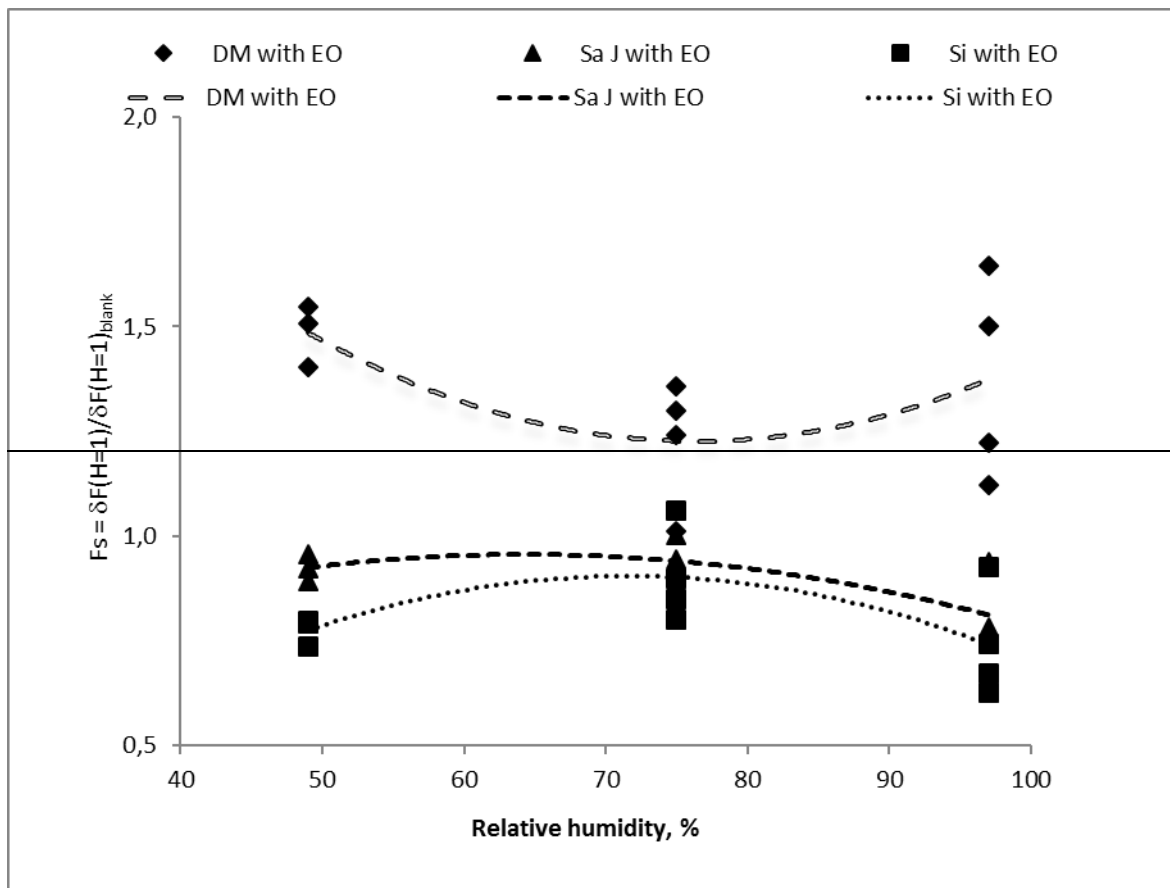
Obr. 10. Závislost relativní difuzivity vodních par (zdánlivé difusní koeficienty vodních par vzhledem ke zdánlivým difusním koeficientům par EO za srovnatelných podmínek) na relativní vlhkosti prostředí. Výsledky jsou sestaveny z hodnot 4 druhů lepenek a 6-ti druhů esenciálních olejů zjištěných při RH = 49, 75 a 97%. Teplota  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

- Míra vytěsnění EO z pórovitých lignocelulózových hmot při jejich výpadku (reversibilita absorpčně-desorpčních procesů) stoupá s růstem RH ovzduší a stává se úplnou při relativních vlhkostech nad 65 %. Naopak míra vytěsnění vody z pórovitých lignocelulózových hmot parami EO stoupá s poklesem RH ovzduší, ale přesto není obvykle úplná. Je to způsobeno vzrůstající afinitou charakterizovanou adhezním napětím k vodě s poklesem velikosti pórů a jeho závislosti na hydrofilitě povrchu stěn pórů, která převyšuje adhezní napětí k hydrofóbnějším kapalinám představovanými EO.

### Vliv EO na vlastnosti papíru a ostatních knižních materiálů

Nebyl prokázán významný vliv nasycených par EO na stárnutí těchto lignocelulózových (viz např. obr. 11) ani kolagenových artefaktů. Působení par směsí hlavních sloučenin tvořících EO na historický papír z roku 1909 (jedná o tiskový středně jemný papír obsahující 14% popele a vlákninu sestávající z tehdy běžně používané 46 % hadrové pololátky, 23 % sulfitové nebělené buničiny a 31 % dřevoviny) je pak dokumentováno v tabulce 1. Z těchto údajů je zřejmé, že nebyl statisticky významně prokázán negativní vliv par jednotlivých složek levandulového oleje na pevnostní a mechanické vlastnosti těchto papírů. Dokonce se zde objevuje jistý regenerační vliv na tyto vlastnosti působením limonenu a ocimenu (viz Tabulka 1). Zjistilo se, že chování povrchově zušlechťených papírů ať už mechanicky zušlechťených (SC papíry) nebo natíraných dřevitých či bezdřevých (LWC, MWC WFC) papírů při navlhání je podobné chování pouhých samotných papírových hmot a papírů jako jsou novinové a ofsetové papíry. Předpokládáme proto, že jejich chování bude podobné i při působení par EO.





Obr. 11. Vliv par levandulového oleje na mechanické vlastnosti lepenek připravených z dřevoviny (DM), z bělené dlouhovláknité sulfátové buničiny (Sa J) a z jehličnaté bělené sulfátové buničiny (Si) v průběhu jejich urychleného stárnutí. Urychlené stárnutí probíhalo při 80°C po dobu 14 dní v přítomnosti EO. Faktor stárnutí,  $F_s = \delta F(H=1) / \delta F(H=1)_{blank}$  vzhledem k původní nezestárlé lepence.

Je-li  $F_s > 1$  negativní vliv stárnutí na mechanické vlastnosti (vyšší plasticita a sklon vzorku ke zborcení);

Je-li  $F_s < 1$  pozitivní vliv stárnutí na mechanické vlastnosti (vyšší houževnatost).

Tabulka 1. Vliv limonenu, eukalyptolu a ocimenu, vybraných složek tvořících levandulový olej, na pevnostní a mechanické vlastnosti historického papíru z roku 1909. Vzorky papíru byly vystaveny nasyceným parám jednotlivých složek levandulového EO po dobu 30 dnů při 75% relativní vlhkosti a poté byly měřeny jejich vlastnosti. Ty byly srovnávány s původními vzorky (SR) a se vzorky, které byly aklimatizovány rovněž při RH = 75% po dobu 30 dnů a laboratorní teplotě 23±2 °C (SR30).

<b>HP 1909</b>	<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	<b>Prodloužení [%]</b>	<b>TEAI [J/g]</b>	<b>TI [N.m/g]</b>
<b><i>průměr SR</i></b>	26,27	0,78	0,12	25,04
<i>95% IS dolní mez</i>	23,559	0,715	0,106	22,636
<i>95% IS horní mez</i>	28,982	0,835	0,141	27,445
<b><i>průměr SR30</i></b>	24,08	0,69	0,12	25,61
<i>95% IS dolní mez</i>	22,666	0,628	0,104	24,135
<i>95% IS horní mez</i>	25,492	0,755	0,144	27,085
<i>poměr průměrů<sup>1</sup></i>	0,92	0,89	1,01	1,02
<b><i>průměr eukalyptol</i></b>	23,44	0,54	0,10	24,14
<i>95% IS dolní mez</i>	21,760	0,498	0,084	21,684
<i>95% IS horní mez</i>	25,121	0,587	0,107	26,591
<i>poměr průměrů<sup>1</sup></i>	0,89	0,70	0,78	0,96
<b><i>průměr limonen</i></b>	25,45	0,72	0,13	28,37
<i>95% IS dolní mez</i>	23,524	0,645	0,101	26,265
<i>95% IS horní mez</i>	27,370	0,787	0,149	30,483
<i>poměr průměrů<sup>1</sup></i>	0,97	0,92	1,02	1,13
<b><i>průměr ocimen</i></b>	26,41	0,72	0,14	29,89
<i>95% IS dolní mez</i>	25,243	0,674	0,132	28,495
<i>95% IS horní mez</i>	27,571	0,758	0,157	31,290
<i>poměr průměrů<sup>1</sup></i>	1,01	0,92	1,17	1,19

Vysvětlivky:

TEAI ( $J g^{-1}$ ) - Index absorpce tažné práce při přetrhu charakterizuje spotřebovanou práci při přetrhu papíru vztáženou na jednotku jeho plochy a plošné hmotnosti;

Pevnost v tahu (MPa) – pevnost papíru vztážená na jednotku šířky a tloušťky papíru;

Index přetržení TI ( $Nm g^{-1}$ ) – pevnost papíru vztážená na jednotku jeho šířky a plošné hmotnosti;

Prodloužení (%) – relativní prodloužení papíru při jeho přetrhu charakterizuje mechanické vlastnosti papíru.

<sup>1</sup>poměr průměrů vzhledem k SR.

Chování pevností a mechanických vlastností při stárnutí papírů bylo posuzováno porovnáváním intervalu spolehlivosti středních hodnot sledovaných vlastností určených s 95%-ní jistotou. Ukazuje se však, že vliv par EO na tyto vlastnosti je značně ambivalentní a nelze s jistotou říci, že je ovlivňuje negativně či naopak pozitivně.

**Působení samotných par eukalyptolu a ocimenu se neprojevuje statisticky významně na poklesu pevnosti a mechanických vlastností papírové hmoty.** Limonen, způsobí úplnou revitalizaci houževnatosti papírové hmoty z dřevoviny, sulfátové bělené buničiny z listnáčů a ze suroviny tvořící ruční papír. Na druhé straně v přítomnosti par limonenu zhoršila houževnatost a v přítomnosti par eukalyptolu i pevnost papírové hmoty z bělené sulfátové buničiny. **Za pozornost však stojí možnost aplikace par ocimenu při uchovávání historického papíru, který významně zvyšuje jak pevnost, tak i houževnatost tohoto papíru.**

**Vliv nasycených par limonenu, eukalyptolu a ocimenu a levandulového oleje se viditelně, na optických vlastnostech sledovaných artefaktů neprojevoval.**

Testování PVC v parách EO za vyšší relativní vlhkosti (75 %) potvrdilo výraznější (vyšší jak samotná voda) plastifikační vliv v případě působení par eukalyptolu a limonenu. To sice vedlo k jistému snížení pevnosti, ale na druhé straně to způsobilo zlepšení jeho mechanických vlastností projevující se ve zvýšení hodnoty indexu absorpce tažné práce při přetruhu. **Ocimen se však v tomto ohledu choval neutrálně, tj. neměnil pevnost ani mechanické vlastnosti PVC fólie.**

**Testování kolagenových hmot v parách EO neprokázalo jakýkoliv vliv na jejich pevnosti či mechanické vlastnosti. V případě barevných kolagenů je však nutno počítat s případnými jejich barevnými změnami.**

### **Hygienicko-epidemiologické problémy při aplikaci levandulového oleje limonenu, eukalyptolu a ocimenu.**

**Bylo potvrzeno, že páry levandulového oleje ani jeho složek nemohou způsobit hygienicko-epidemiologické problémy (Zpráva SZU Praha, Dr. Kotlík, 2012).**

### **Praktické experimenty s účinnými složkami esenciálních olejů.**

Paralelně s experimenty s levandulovým olejem, jeho složkami, limonenem, eukalyptolem a ocimenem, probíhalo testování směsi **par citral + linalylacetát (1:1) mající z fungistatického až fungicidního vlivu na spory plísní porovnatelný vliv.** Směs byla aplikována v modelovém depozitáři v Národní knihovně o objemu 30 m<sup>3</sup>. V prostoru jsou umístěny dva ventilátory. Depozitář je vybaven pojízdnými regály. Páry esencí jsou do prostoru aplikovány pomocí generátoru na principu odpařování z povrchu PVC hadice, uvnitř které cirkuluje příslušná směs složek EO doplňovaná ze zásobníku. Koncentrace par v prostoru se dlouhodobě pohybovala mezi 10 až 20% nasycení odpovídajícímu teplotě 21°C. Pomocí zvlhčovače byla v interiéru udržována relativní vlhkost 70 až 75%. Pohled do depozitáře je na Obr. 12.



Obr. 12: Pohled do depozitáře s generátorem par EO

### Studie fungistatického efektu

Experimenty měly prokázat, zda knihy skladované v atmosféře zředěných par složek EO (citrál + linalylacetát) odolávají nárůstu plísní z přirozené nebo umělé kontaminace při enormním zvýšení relativní vlhkosti nebo namočení knih.

**Princip:** porovnávalo se plesnivění namočených knih a lepenek uložených v 75-100 % vlhkosti:

- v modelovém depozitáři s parami složek EO
- v kontrolním prostředí (laboratoř nebo předsín depozitáře bez par složek EO)

### Postup

Knihy použité k testům byly přepůleny. Jedna polovina (srovnávací) byla uložena v laboratoři. Druhá polovina (testovaná) byla uložena do depozitáře s parami EO. Minimálně po čtyřech týdnech uložení byly knihy v laboratoři i knihy v depozitáři namočeny způsobem, který je popsán níže jako Test 1, Test 2 a Test 3 a porovnán vývoj plísní na testované a srovnávací polovině knih.

Těmito postupy se maximálně stimuloval růst přítomných plísní, aby bylo možné vyhodnotit vliv par EO. Situace simulovala zatečení vody do depozitáře.

### **Test 1** (obr. 13)

Rozpůlené knihy a lepenky byly minimálně 4 týdny skladovány jedna polovina v modelovém depozitáři a odpovídající druhá polovina v kontrolním prostředí. Poté byly vloženy do PVC obalů (propustných pro páry EO), smočeny vodou, uzavřeny v obalech a dále skladovány ve sledovaném prostředí (depozitář s EO / kontrola). V následujícím období byl pozorován pozvolný nárůst plísní (pocházejících z přirozené kontaminace knih a inokulace testovacích spor) po 1, 2 a 3 týdnech. Test simuluje chování mokřých knih v prostředí se 100% relativní vlhkostí

### **Test 2** (obr. 14)

Alternativou bylo postavení smočených knih v depozitáři i v laboratoři do otevřených nádob, které měly na dně malé množství vody, které bylo neustále doplňováno. Test simuluje chování mokřých knih v kontaktu s vodou v prostředí s relativní vlhkostí kolem 70%.

### **Test 3** (obr. 15)

Tento test simuloval položení knihy do louže vody, která vzlíná do desky, která je nad vodou. Relativní vlhkost prostředí nad knihou byla 70 -75% s intenzivní cirkulací vzduchu. Bílé čtverce na deskách jsou distance, na kterých spočívala zátěž zabraňující kroucení desek.

### ***Výsledky***

V modelovém depozitáři byl pozorován zejména fungistatický účinek par EO u dlouhodobě skladovaných a poté namočených knih a lepenek. Protože se pracovalo s reálnými knihami a několik let starou lepenkou, záviselo velice na jejich původu – s jakými plísněmi se dostaly během minulých let do styku. Zároveň byly důležité materiály použité na výrobu knihy - velmi náchylné na růst plísní byly především staré knihy s plátnem na povrchu desek.



## Test 1: Knihy v PVC obalu



**Obr. 13:** Porovnání růstu plísní po 2 týdnech kultivace na mokřích knihách zabalených v PVC folii umístěných v kontrolním prostředí (vlevo) a v modelovém depozitáři s parami EO (vpravo).

**Kontrola**

**Modelový depozitář s EO**

## Test 2: Knihy v nádobě s vodou



**Obr. 14a:** Stav kontrolních knih po 1 týdnu namočení bez přítomnosti EO. Všechny čtyři vzorky mají na sobě již vyvinutou sporulující plíseň (modro-zelené spory), která se v následujících dnech bez překážek rychle šířila do okolí.



**Obr. 14b:** Stav knih po 3 týdnech namočení v přítomnosti EO. Po 3 týdnech v mokru se pouze na jedné ze čtyř knih se objevila plíseň. Vytvořila již spory, ale obtížně a zpomaleně se šíří do okolí, protože desky knih do sebe absorbovaly EO. Na rozdíl od porovnávacího vzorku červené pigmentové skvrny neznámého mikroorganismu se zde neobjevily.



### Test 3: Desky knih vlhčené vzlínající vodou kolmo na rovinu desky



Obr. 15a: Desky knih po 3 týdnech vlhčení (kontrola)



Obr. 15b: Desky knih po 3 týdnech vlhčení (modelový depozitář s EO)

**Lze konstatovat, že u knih v modelovém depozitáři nedošlo během prvního týdne k masivnímu rozvoji plísně na rozdíl od většiny kontrolních vzorků. Některé vzorky vydržely i 2-4 týdny stále jen mírně kontaminované rostoucí plísní. Zde je třeba zdůraznit, že knihy byly v optimálním prostředí pro růst plísní s 75 - 100 % relativní vlhkostí vzduchu a vždy byly alespoň zčásti zvlhlé v důsledku vzlínající**

vlhkosti od místa kontaktu knihy s kapalnou vodou. Teplota byla v rozmezí 20-24°C. **Obdobný experiment byl proveden s parami levandulového oleje (*Lavandula species*) v modelovém depozitáři v Mladá Boleslavi v době červenec- říjen 2013 (obr.16a, b)**

**25.8.2013**



**17.10.2013**



Obr.16a,b Ústup plísní při aplikaci par esenciálního oleje při koncentracích par levandulového oleje (viz.obr, 17)

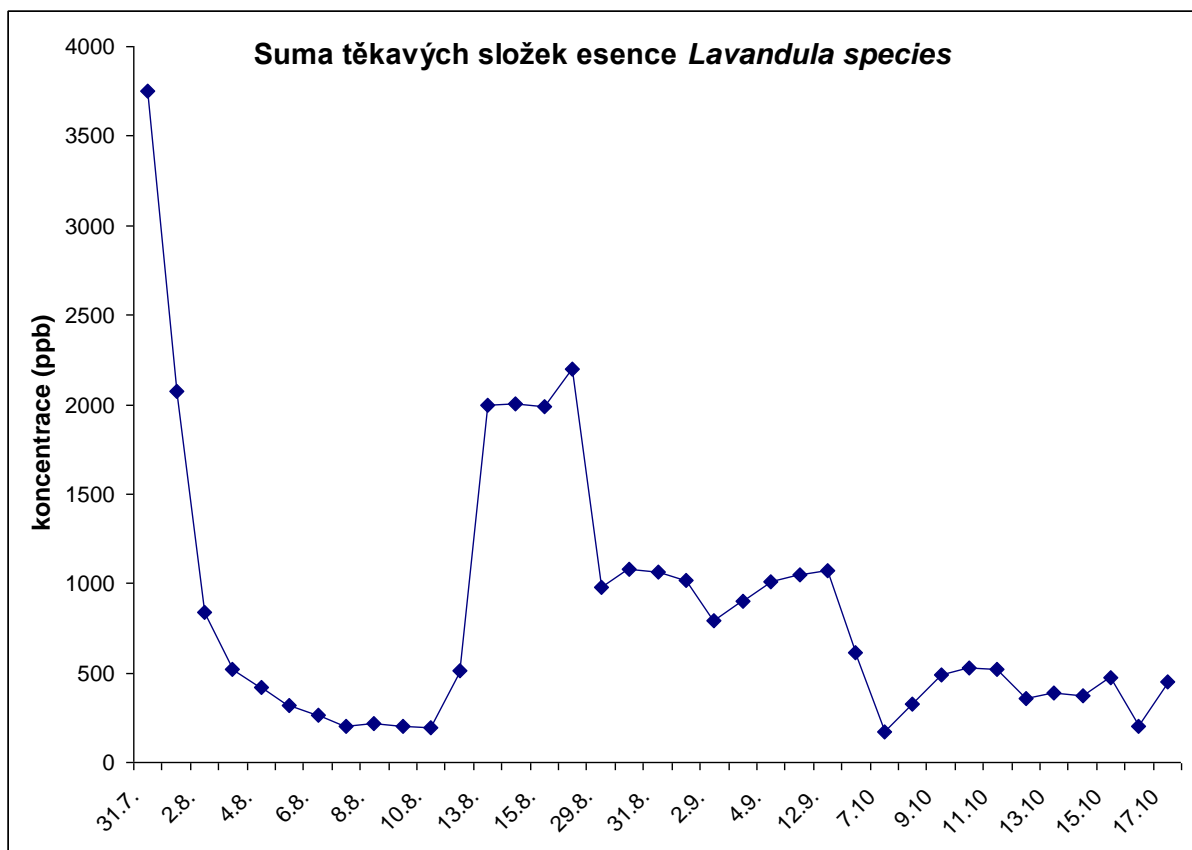
**Přestože působení limonenu, eukalyptolu a ocimenu nebylo z časových důvodů takovým to způsobem testováno, lze jejich obdobný fungistatický účinek na rozvoj plísní deponovaných na lignocelulózových a kolagenových artefaktech očekávat.**

## **Postup při aplikaci esenciálních olejů a jejich složek**

Pro úspěšnou aplikaci levandulového oleje, případně složek esenciálních olejů je nutno dodržovat následující pravidla:

- EO a jeho složky je nutno aplikovat **výhradně v jejich plynné fázi** pomocí některého z dávkovacích zařízení založených na:
  - odpařování z rovné hladiny;
  - probublávání kapalných EO a jejich analogů;
  - odpařování EO z nasycených pórovitých hmot, tj. z knotů např. papíru, dřevěných tyčinek, textilií apod. částečně ponořených do EO;
  - odpařování EO a jejich analogů z nasycených pórovitých hmot pod stálým přetlakem, např. PVC hadice s protékajícím EO pod stálým tlakem;
  - použitím pórovitého rouбіku, kterým prochází páry odpařovaného EO lze provádět i cílenou změnu v jejich složení.
- Výběr a rozmístění zařízení, která budou použita pro dávkování par esenciálních olejů nebo jejich složek, závisí na velikosti prostoru knihovny a archivního zařízení, na mikroklimatických podmínkách, na množství lignocelulózových, případně kolagenových artefaktů.
- Při aplikaci zařízení je nutné také brát v potaz členění vnitřních prostor a proudění vzduchu tak, abychom zajistili dlouhodobou stabilní účinnou koncentraci par složek esenciálního oleje na úrovni stovek ppb (v/v), jak bylo např. zjištěno při dlouhodobém experimentu v modelovém depozitáři (viz obr. 17).





Obr. 17. Obsah těkavých složek esence *Lavandula species* v modelovém depozitáři Mladá Boleslav při odpařování levandulového oleje.

- Zjistili jsme, že nevýhodou všech námi testovaných dávkovacích metod založených na odpařování levandulového oleje je nesteromerné odpařování jednotlivých složek tvořících jeho podstatu. Dochází postupně nejen ke změně viskozity a koncentrace složek esenciálního oleje, ale i ke změně jeho složení a tenzi par složek v plynné fázi. To lze řešit pouze výměnou oleje za čerstvý. Aplikací jednotlivých složek EO (limonen, eukalyptol, ocimen) se nejen zamezuje změnám v koncentraci plynné fáze, ale je i ekonomicky velmi výhodné používat tyto čisté složky. Cena 1 litru komerčně dodávaného Levandulového oleje (*Lavandula angustifolia*) je 3000 Kč a obsahuje 0,69 % limonenu, 2,88% eukalyptolu a 1,34 % ocimenu. Cena jednotlivých složek je: 1 litr limonen (97%, Sigma) - 2856 Kč, 1 litr eukalyptolu (99%, Aldrich) – 6480 Kč a 1000 g ocimenu (≥90%, Aldrich) – 22970 Kč.
- Papírové archiválie je nutno před vlastním uskladněním řádně očistit a mechanicky zbavit viditelných tuhých nečistot, při pokojové teplotě usušit, stabilizovat při co nejnižší RH a pak znovu provést mechanické očištění od zbytků zejména suchých mikrobiologických nečistot při dodržení příslušných hygienických postupů. Pak teprve umístit tyto archiválie do prostoru s konstantními RH (pod 65%), teplotou a obsahující páry EO či jejich analogy.
- V případě viditelné mikrobiologické kontaminace archiválií (povrch knih, papírových dokumentů apod. je pokryt plísní) je vhodné provést nejdříve jejich dezinfekci vysoce účinnými postupy (např. ethylenoxidem apod.) a pak je teprve umístit do prostor

s parami EO. V případě, že není možno provést dezinfekci, je nutno kontaminované archiválie dokonale usušit, následně mechanicky očistit zasažený povrch (nejlépe za současného odsávání) a pak teprve umístit do prostoru s parami EO.

- Jako optimální se jeví přechovávat papírové artefakty v přítomnosti par EO a jejich analogů za mírného (tj. laminárního) proudění atmosféry (instalace větráků uvnitř knihovny, archivu), při pokojové teplotě  $20 \pm 4$  °C a relativní vlhkosti nepřesahující hodnotu RH = 65 %.
- Časový režim aplikace par EO závisí na předpokládaném zvýšení relativní vlhkosti v depozitáři nad 70%. Dávkování EO je nutné zahájit s předstihem alespoň 3 týdnů.
- V případě přítomnosti dalších fólií a nosičů (pečetě apod.), ať už separátně (např. desky knih, jejich přebaly apod.) či přímo ve spojení s papírem (např. fotografie, kaširované a laminované papíry apod.) na syntetické či polo-syntetické (např. celulózové filmy) bázi, je nutno provést před jejich umístěním v parách EO testy citlivosti na EO.

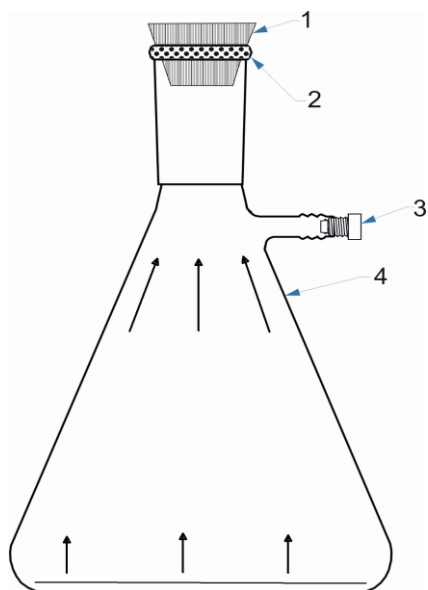
### Dávkování a ekonomika aplikace esenciálních olejů a jejich složek.

„Esenciální oleje jsou obvykle automaticky dávkovány do místnosti prostřednictvím dávkovacího zařízení. Měrná spotřeba EO závisí samozřejmě na řadě faktorů, z nichž nejdůležitější je větrání místnosti. Pro zajištění konstantní koncentrace složek EO ve větrané místnosti spotřeba EO vzrůstá. V místnosti s běžným provozem činí měrná spotřeba okolo 1,2 – 4,8 l levandulového oleje, nebo cca. 0,1 – 0.4 l složky (limonen, eukalyptol, ocimen) /1000 m<sup>3</sup> za rok, pro dávkování v denním cyklu od 19 do 06 hodiny ranní a 10-ti násobném zředění.

Finanční náklady na esenciální olej *Lavandula angustifolia* a jeho složky ((limonen, eukalyptol, ocimen) lze určit pomocí následující tabulky (viz níže).

		Kč
183164-100mL	(R)-(+)-Limonene, 97% (Sigma)	648
183164-500mL	(R)-(+)-Limonene, 97% (Sigma)	1428
C80601-100mL	Eucalyptol, 99% (Aldrich)	786
C80601-500mL	Eucalyptol, 99% (Aldrich)	3240
W353901-100g	Ocimene, mixture of isomers, $\geq 90\%$ (Aldrich)	2297
1 litr	<i>Lavandula angustifolia</i>	3000

Při aplikaci složek Levandulového oleje (limonen, eukalyptol, ocimen) i při aplikaci samotného Levandulového oleje je možné v závislosti na velikosti prostoru použít v uměle provětrávaných prostorách nízkonákladový difuzní dávkovač s papírovým rouбіkem z buničiny (1 ks na 8 m<sup>3</sup> prostoru), viz Obr. 18.

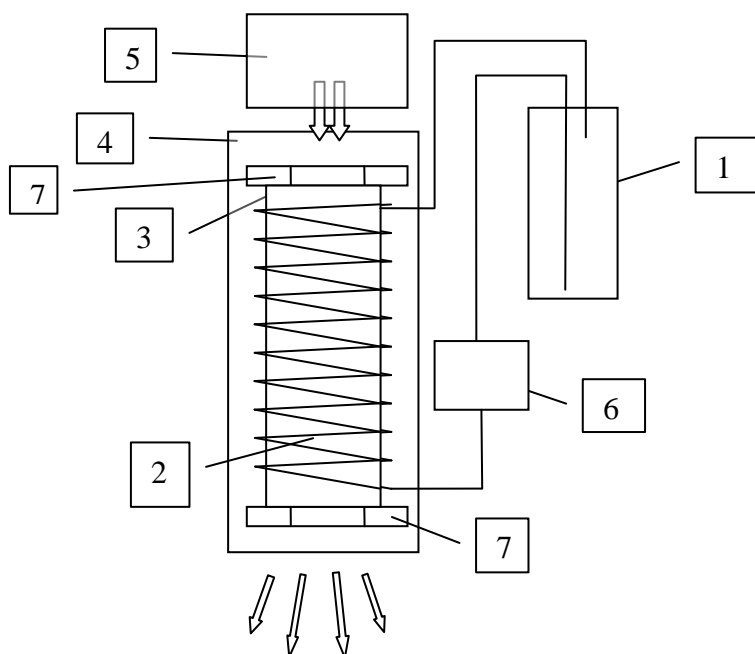


### Legenda

1. Papírový roubík
2. Těsnění z voskového pásu /parafilm/
3. Dávkovací - vyprazdňovací otvor s těsnicí zátkou
4. Kónická baňka s válcovým otvorem

Obr. 18. Schéma zařízení na řízené dávkování par těkavých složek odpařovaných z kapalné fáze (viz PUV 2015-31527 „Zařízení na řízené uvolňování par odpařovaných z kapalné fáze tvořené různě těkavými složkami“).

Při aplikaci složek esenciálních olejů lze podle velikosti v prostoru deponitáře použít jeden nebo více generátorů par EO, jehož schéma je na následujícím obrázku a praktická aplikace v modelovém deponitáři (obr. 12).

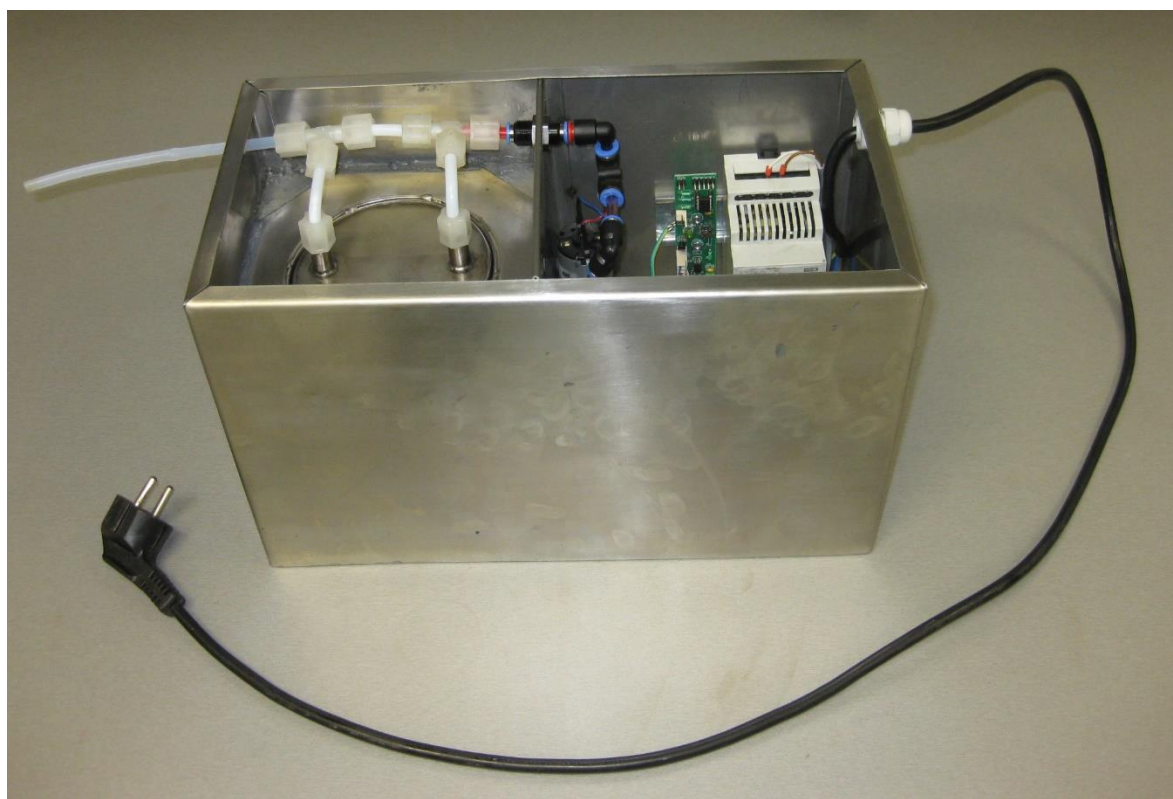


### Legenda

1. Zásobník kapalných složek esenciálních olejů
2. Hadice z PVC nebo jiného vhodného polymeru
3. Drátěná klec
4. Potrubí, do kterého je vháněn plyn z ventilátoru
5. Ventilátor
6. Čerpadlo kapalných složek esenciálních olejů
7. Kruhová deska s otvorem

Obr. 19: Schéma generátoru par EO

Pro aplikaci do uměle provětrávaných prostor o objemu až 1 000 m<sup>3</sup> se doporučuje použít zařízení (Obr. 20), které bylo zkonstruováno, vyrobeno, odzkoušeno a přijato do RIV 2014 v rámci projektu NAKI DF11P01OVV28, MK ČR jako funkční vzorek. Toto zařízení se skládá z válcové nerezové nádoby o objemu 900 ml, v níž je umístěno 500 ml levandulového oleje (limonen, eukalyptol, ocimen). Nádoba je zahřívána na teplotu 31,5 – 33,5 °C. U dna nádoby ústí hadice přivádějící vzduch, který je pomocí membránového kompresoru transportován do vnitřního prostředí deponitáře. Množství tohoto vzduchu, které je zásadní pro vytvoření vhodné koncentrace par složek levandulového oleje v různě velkých prostorách deponitářů, je regulováno jehlovým ventilem a měřeno rotametrem. Zařízení je přenosné, s možností nastavení různých parametrů, je napájeno 220V/50Hz, má maximální spotřebu 50 W a je zkonstruováno pro dlouhodobý provoz v prostředí s vysokou vlhkostí vzduchu, bez každodenní kontroly. Přepokládaná cena tohoto zařízení je 20 000 Kč.



Obr. 20. Zařízení pro aplikaci par EO do prostorů o objemu až 1 000 m<sup>3</sup>



### III) Srovnání „novosti postupů“ oproti původní metodice, případně jejich zdůvodnění, pokud se bude jednat o novou, neznámou metodiku, a jejich srovnání s postupy v zahraničí

Metodika většinou vychází z původního vědění, tj. z nashromážděných poznatků, a do značné míry i porozumění procesům, chování a vlastnostem lignocelulózových hmot ovlivněných přítomností par esenciálních olejů a vodní páry. **Metodika je založena na našich významných, nově publikovaných výsledcích ve vědecké a odborné literatuře.**

Přestože informací o baktericidních, fungicidních apod. účincích esenciálních olejů je i v dostupné literatuře poměrně dost, **informace o využití levandulového oleje, ale zejména limonenu, eukalyptolu a ocimenu zaměřené na ochranu papírových artefaktů, písemných památek apod. jsme však nenalezli. Na základě dostupných informací jde o novou metodiku.**

### IV) Popis uplatnění Certifikované metodiky, informace, pro koho je určena, subjekty s kterými bude uzavřena smlouva o využití výsledku a jakým způsobem bude uplatněna

Metodika je určena pro všechny uživatele knih, písemností a podobných artefaktů na papíru a dalších lignocelulózových materiálech v depozitářích, knihovnách a skladech s papírovým zbožím, ve kterých není možné udržet doporučené klimatické podmínky a dochází tam ke zvýšení relativní vlhkosti vzduchu na 70% a více, kdy hrozí a skutečně dochází na knihách ke klíčení spor a růstu plísní.

Využití metodiky je nutno provést prostřednictvím společnosti, která je schopná zajistit její implementaci. K tomu je však třeba kromě zkušeností s uplatněním EO i patřičné zařízení určené k dávkování par EO a jejich analogů. V současnosti je v ČR pouze jediná společnost, která tímto vším disponuje – fy Essentials, s.r.o., Mladá Boleslav, kontakt: Email: [jirounek@essentials.cz](mailto:jirounek@essentials.cz), Tel.: +420724036963.

### V) Seznam použité související literatury

- 1) Maková, A.: Poškodenie archívnych a knižničných dokumentov vplyvom mikroorganizmov, Knižnica 6 (3), 4-10 (2005)
- 2) Bajzíkova a kol.: Základné technicko-ekonomické predpoklady pre TC Vrútky. Podklady na vypracovanie projektu 2008
- 3) Sulo, P., Laurenčík, M., Krištofiková, L., Rosenberg, M.: Identifikácia mikroorganizmov poškodzujúcich materiál v archívoch a knižniciach <[http://www.knihask.eu/sprava\\_2009/Postery/A0\\_E7posterE7.1\\_VJ.pdf](http://www.knihask.eu/sprava_2009/Postery/A0_E7posterE7.1_VJ.pdf)>
- 4) List of essential oils [internet], [20. 4. 2011], <[http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_essential\\_oils](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_essential_oils)>
- 5) Essential oil [internet], [20. 4. 2011], < [http://en.wikipedia.org/wiki/Essential\\_oil](http://en.wikipedia.org/wiki/Essential_oil) >
- 6) Bacílková Br., Paulusová H.: Vliv silic a jejich hlavních účinných látek na mikroorganismy a na archivní materiál, Národní archiv , Praha, 2012

- 7) Kalembe, D.; Kunicka, A.: *Antibacterial and antifungal properties of essential oils*, Current Medicinal Chemistry, 10, 2003, 813–829.
- 8) Nedorostova, L.; Kloucek, P.; Kokoska, L.; Stolcova, M.; Pulkrabek, J.: *Antimicrobial properties of selected essential oils in vapour phase against foodborne bacteria*. Food Control, 20, 2009, 157–160.
- 9) Rakotonirainy, M. S.; Lavédrine, B.: *Screening for antifungal activity of essential oils and related compounds to control the biocontamination in libraries and archives storage areas*. International Biodeterioration & Biodegradation, 55, 2005, 141–147.
- 10) Clark Sue. *Essential Chemistry for Aromatherapy*. Elsevier 2008. p. 159-60.
- 11) K. Hüsni Can Başer\* and Betül Demirci: *Studies on Betula essential oils*. ARKIVOC 2007 (vii) 335-348.
- 12) Anne Orav , Elmar Arak, Tatjana Boikova, Ain Raal: *Essential oil in Betula spp. leaves naturally growing in Estonia*. Biochemical Systematics and Ecology, Volume 39, Issues 4-6, August-December 2011, 744-748.
- 13) Unlu M., Ergene E., Unlu G.V., Zeytinoglu H.S., Vural C. : *Composition, antimicrobial activity and in vitro cytotoxicity of essential oil from Cinnamomum zeylanicum Blume (Lauraceae)*. Food Chem Toxicol. 2010 Nov;48(11):3274-80.
- 14) Singh G., Maurya S., DeLampasona M.P., Catalan C.A. : *A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents*. Food Chem Toxicol. 2007 Sep;45(9):1650-61.
- 15) Nakahara K. et al. 2003. *Chemical composition and antifungal activity of essential oils from Cymbopogon nardus (citronella grass)*. Jpn. Agric. Res. Quart., 37:249-52.
- 16) Tulio V. et al 2006. *Antifungal activity of essential oils against filamentous fungi determined by broth microdilution and vapour contact methods*. J. Appl. Microbiol., 102: 1544-50.
- 17) Kumar R. et al. 2007, *Evaluation of some essential oils as botanical fungitoxicants for the protection of stored food commodities from fungal infestation*. J. Sci. Food Agric., 87:1737-42.
- 18) Lee, S.O., et al 2007. *Antifungal activity of five plant essential oils a fumigant against postharvest and soilborne plant pathogenic fungi*. Plant Patol. J. , 23,: 97-102.
- 19) Shin G. et al., 2003. *Anti-aspergillus activities of plant essential oils and their combination effect with ketoconazol or amphotericin B*. Arch Pharmacol. Res., 26: 389-93.
- 20) Aidi Wannes W, Mhamdi B, Sriti J, Ben Jemia M, Ouchikh O, Hamdaoui G, Kchouk M.E., Marzouk B. : *Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (Myrtus communis var. italica L.) leaf, stem and flower*. Food Chem. Toxicol. 2010 May;48(5):1362-70. Epub 2010 Mar 6.
- 21) Carson C.F. et al 2006. *Malaleuca alternifolia (tea tree) oil : a review of antimicrobial and other medicinal properties*. Clin. Microbiol. Rev., 19: 50-62.
- 22) Manuel Viuda-Martos, Yolanda Ruíz-Navajas, Juana Fernández-López, José Angel Pérez-Álvarez. *Chemical Composition of the Essential Oils Obtained From Some Spices Widely Used in Mediterranean Region*. Acta Chim. Slov. 2007, 54, 921–926

- 23) Tasleem Arif, T. K. Mandal and Rajesh Dabur. *Natural products: Anti-fungal agents derived from plants*. In: Opportunity, Challenge and Scope of Natural Products in Medicinal Chemistry, 2011: 283-311.
- 24) R. Pérez-Sánchez, F. Infante, C. Gálvez, and J.L. Ubera: *Fungitoxic Activity Against Phytopathogenic Fungi and the Chemical Composition of Thymus zygis Essential Oils* Food Science and Technology International October 2007, 13, 341-347.
- 25) Abd-Alla M.A., El-Mohamedy R.S.R. and Badeaa R.I. :*Effect of Some Volatile Compounds on Black Mould Disease on Onion Bulbs During Storage*. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 2(6): 384-390, 2006.
- 26) Lazar Elena E., Crampton Kylie and Spohr Lorraine. *Management of Postharvest Diseases of Horticultural Crops using Australian Essential Oils*.
- 27) © 2011 Rural Industries Research and Development Corporation. Publication No. 11/036, Project No. PRJ-000018. ISBN 978-1-74254-222-5. ISSN 1440-6845
- 28) Mendoza, L., Wilkens, M., Urzua, A.: J. Ethnopharmacol., 1997, 58, 85.
- 29) List of essential oils [internet], [20. 4. 2011],  
[http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_essential\\_oils](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_essential_oils)
- 30) Essential oil [internet], [20. 4. 2011], < [http://en.wikipedia.org/wiki/Essential\\_oil](http://en.wikipedia.org/wiki/Essential_oil) >
- 31) Milichovský M., Češek Bř., Filipi M., Gojny J.: *Cellulose Aging as Key Process of Paper Destruction*. Przegľad Papierniczy 69 (5), 291-298 (2013).
- 32) Miloslav Milichovský, Břetislav Češek , Jan Gojny: *Vliv stárnutí na pH ligno-celulózových pórovitých materiálů*. In Proceedings of Selected processes at the Wood Processing 2013 X. International Symposium of TU Zvolen, Ružomberok September 11. – 13. 2013. ISBN 978-80-228-2534-4
- 33) Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Jan Gojny: *Mutual Competitive Absorption of Water and Essential Oils Molecules by Porose Ligno-Cellulosic Materials*, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2014, 5, 66-75.

## VI) Seznam publikací, které předcházely metodice a byly publikovány (pokud existují), případně výstupy z originální práce

### Impaktované vědecké časopisy

1. B. Češek, M. Milichovský, and Fr. Potůček. *Kinetics of Vapour Diffusion and Condensation in Natural Porous Cellulosic FibreWeb*. **ISRN Materials Science**, Volume 2011, 1-7, Article ID 794306, 2011, doi:10.5402/2011/794306.
2. Milichovský M., Češek Bř., Filipi M., Gojny J.: *Cellulose Aging as Key Process of Paper Destruction*. **Przegľad Papierniczy** 2013, 69 (5), 291-298.
3. Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Jan Gojny and David Břiza: *Thermo-Responsive Behaviour of Cellulosic Materials*, **Cellulose Chemistry and Technology**, 48 (3-4), 225-236 (2014).

4. Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Jan Gojný: *Mutual Competitive Absorption of Water and Essential Oils Molecules by Porose Ligno-Cellulosic Materials*, **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, 2014, 5, 66-75.
5. Ondřej Mikala, Jan Gojný, Břetislav Češek, Miloslav Milichovský: Vplyv riedených pár esenciálnych olejov na mechanické a optické vlastnosti lignocelulóзовých materiálov, **Acta Facultatis Xylologiae Zvolen**, 2014, 56(2): 73–80.
6. Křůmal K., Kubátková N., Večeřa Z. and Mikuška P., 2015. Antimicrobial properties and chemical composition of liquid and gaseous phases of essential oils. **Chemical Papers** 69, 1084-1092. DOI: 10.1515/chempap-2015-0118.

### Odborné časopisy

1. Jan Gojný, Břetislav Češek, Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský, Kamil Křůmal, Zbyněk Večeřa: *Ochrana lignocelulóзовých materiálov aplikací par esenciálnych olejů – posouzení vlivu těchto látek na jejich vlastnosti*, **Papír a celulóza** 69, 3-4, 93-97 (2014).

### Sborníky vědeckých prací

1. M. Milichovský, Bř. Češek, Fr. Potůček, J. Gojný. *Kinetics of Vapour Diffusion and Condensation in Natural Porous Polymeric Fibre Web*. Proceedings of IX. International Symposium, Štúrovo, Slovak Republic, September 7-9, 2011 „**Selected Processes at the Wood Processing**“, TU Zvolen, Slovakia, Ed. J. Geffertová – I. Čabalová, 20, 2011. ISBN 978-80-228-2207-7.
2. M. Milichovský, Bř. Češek, Fr. Potůček, J. Gojný. *Kinetics of Vapour Diffusion and Condensation in Natural Porous Polymeric FibreWeb*. Presentation at of **IX. International Symposium „Selected Processes at the Wood Processing“**, Štúrovo, Slovak Republic, September 7-9, 2011.
3. Milichovský, M., Češek, B., Gojný, J.: *Vliv stárnutí na pH ligno-celulóзовých pórovitých materiálov. Sborník 10<sup>th</sup> International Symposium „Selected Processes at the Wood Processing“*. 11. 9. - 13. 9. 2013, Ružomberok, s. 65-75. ISBN 978-80-228-2534-4.
4. Češek, B., Milichovský, M., Gojný, J.: *Charakterizace hypermolekulárních a povrchověmolekulárních vlastností pórovitých materiálov. Sborník 10<sup>th</sup> International Symposium „Selected Processes at the Wood Processing“*. 11. 9. - 13. 9. 2013, Ružomberok, s. 76-97. ISBN 978-80-228-2534-4.
5. Jan Gojný, Břetislav Češek, Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský, Iveta Čabalová, Kamil Křůmal: *Vliv atmosféry tvořené zředěnými parami esenciálnych olejů na pórovité materiály na celulóзовé a lignocelulóзовém bázi*. In **Proceedings of joint conferences WPP PA 2014 Bratislava, March 12 – 13, 2014**, p. 271-275.
6. Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Jan Gojný: *Essential Oils Influence upon Chemical Aging Process of Lignocellulosic Materials*. In **Proceedings of 18th International Papermaking Conference PROGRESS'14, 23 - 25 September 2014, SPP Łódź, Poland**, p. 1-13, P10a.
7. Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Jan Gojný: *Wpływ lotnych olejków eterycznych na proces starzenia materiałůw lignocelulozowych*. In **Proceedings of**

**18th International Papermaking Conference PROGRESS'14, 23 - 25 September 2014, SPP Łódź, Poland, p. 1-13, P10p.**

8. Jan Gojný, Ondřej Mikala, Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Kamil Křumal: *Cellulose and lignocellulose materials - influence of the atmosphere of diluted vapors of essential oils.* In **Proceedings of 18th International Papermaking Conference PROGRESS'14, 23 - 25 September 2014, SPP Łódź, Poland, p. 1-8, 22a.**
9. Jan Gojný, Ondřej Mikala, Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Kamil Křumal: *Materiały celulozowe i lignocelulozowe – wpływ atmosfery rozcieńczonych par olejków eterycznych.* In **Proceedings of 18th International Papermaking Conference PROGRESS'14, 23 - 25 September 2014, SPP Łódź, Poland, p. 1-8, 22p.**
10. Mikala O., Gojný J., Češek B., Milichovský M.: *Vplyv riedených pár esenciálnych olejov na mechanické a optické vlastnosti lignocelulóзовých materiálov.* In **Proceedings of 55. ročník Študentskej vedeckej a odbornej činnosti, Zvolen, 6. 5. 2014, p.27-36, ISBN 978-80-228-2568-9.**
11. J. Gojný, B. Češek, O. Mikala, M. Milichovský, I. Čabalová, K. Křumal: *Esenciální oleje a pórovité materiály na celulózové a lignocelulózové bázi – ochrana archiválií.*
12. In **2. ročník mezinárodní chemicko-technologické konference (ICCT): sborník abstraktů a plných textů, Mikulov, (2014), P053, 5 str., ISBN 978-80-86238-61-6.**
13. Nováková, J., Neuvirt, J., Palánková, L., Večeřa, Z., Křumal, K., Melicherčíková, V., Urban, J.: *Sporicidal effect of volatile components of essential oils on book contaminant fungi.* **Sborník abstraktů: International Symposium on Essential oils, 8-12/9/2013, Budapešť, Maďarsko (abstrakt BA 17).**
14. Volejníková, A., Nováková, J., Neuvirt, J.: *Protection of books and documents by application of essential oil.* **1<sup>st</sup> International Conference on Science and Engineering in Arts, Heritage and Archeology (SEAHA), 14-15/7/2015, Londýn, Velká Británie.**

### Patenty, užité vzory a metodiky

1. Neuvirt, Jiří: *Zařízení na řízení dávkování par složek esenciálních olejů odpařovaných z kapalné fáze do uzavřených prostorů k testování jejich desinfekční účinnosti.* **Užitý vzor 27761**, Česká republika, 2. únor 2015.
2. Volejníková A., Nováková J., Neuvirt J: *Metodika stanovení fungicidních účinků par esenciálních olejů a jejich složek na spory plísní na různých substrátech.* **Metodika stanovení**, v přípravě 2015.
3. Milichovský M., Češek Bř., Gojný J.: *Zařízení na řízení uvolňování par odpařovaných z kapalné fáze tvořené různě těkavými složkami.* **Užitý vzor**, PUV 2015-31527.

### Závěrečné zprávy

1. Milichovský M. a kol.: *Experimentální práce týkající se hodnocení vlivu esenciálních olejů na vlastnosti lignocelulóзовých materiálů*, NAKI č.63, MK ČR „Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů“, Univerzita Pardubice, FCHT, ÚCHTML-ODCP, listopad 2012.
2. Milichovský M. a kol.: *Experimentální práce týkající se hodnocení vlivu esenciálních olejů na vlastnosti lignocelulóзовých materiálů*, NAKI č.63, MK ČR „Ochrana

- knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů“, Univerzita Pardubice, FCHT, ÚCHTML-ODCP, listopad 2013.
3. Milichovský M. a kol.: *Aplikace a chování esenciálních olejů v lignocelulózových materiálech a mechanismus jejich zachycování*, NAKI č.63, MK ČR „Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů“, Univerzita Pardubice, FCHT, ÚCHTML-ODCP, listopad 2014.
  4. Večeřa Zb. a kol.: *Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů*, Periodická zpráva o plnění úkolů v projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, listopad 2011.
  5. Večeřa Zb. a kol.: *Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů*, Periodická zpráva o plnění úkolů v projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, listopad 2012.
  6. Večeřa Zb. a kol.: *Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů*, Periodická zpráva o plnění úkolů v projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, listopad 2013.
  7. Večeřa Zb. a kol.: *Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů*, Periodická zpráva o plnění úkolů v projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, listopad 2014.